

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la correlación electrónica en aproximaciones de
capas desdobladas : aplicación al hidruro de litio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Gerardo Delgado Barrio

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695533

T₁
544
DEL

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE FISICAS

**«ESTUDIO DE LA CORRELACION ELECTRONICA
EN APROXIMACIONES DE CAPAS DESDOBLADAS.
APLICACION AL HIDRURO DE LITIO»**

T E S I S

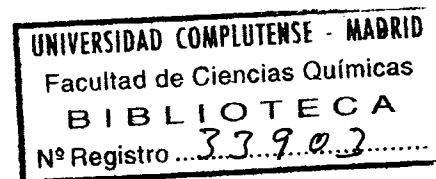
Para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

GERARDO DELGADO BARRIO

b24987852
i37390880



LABORATORIO DE QUIMICA CUANTICA
INSTITUTO DE QUIMICA FISICA «ROCASOLANO»

Madrid, marzo de 1973



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Química Cuántica, Departamento de Termodinámica Química, del Instituto de Química Física "Rocasolano", bajo la dirección del Dr. D. Yves Gabriel Smeyers Guillemín, a quien me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer también a D^a Marina Tellez de Cepeda Ruíz su constante ayuda a lo largo de todo el trabajo y a mi compañero de laboratorio D. Alfonso Hernandez Laguna.

Igualmente deseo agradecer a la Fundación JUAN MARCH, la beca que ha permitido realizar este trabajo.

Agradezco también la ayuda prestada por los señores directores y personal técnico del Centro de Cálculo del Ministerio de Educación y Ciencia, del Centro de Cálculo del C.S.I.C. y del Centro de Cálculo de la J.E.N.

Deseo también agradecer la ayuda prestada por la Dra. D^a Sagrario Martínez Carrera y por el

Dr. D. José Manuel Orza Segade durante mi estancia en el Instituto de Química Física.

Asimismo agradezco las útiles discusiones del Dr. R. Pratt del CNRS (PARIS) y del Dr. C. F. Ponce de la Universidad Nacional de Cuyo (Argentina).

Finalmente quiero agradecer, la ayuda proporcionada por el Ilmo. Sr. Dr. D. Carlos Sánchez del Rio para poder concluir este trabajo, y las facilidades proporcionadas durante mi estancia en el C.S.I.C. por el Dr. D. Andrés Pérez Masiá, Jefe del Departamento de Termodinámica Química y por el Ilmo. Sr. Director del Instituto de Química Física Dr. D. Manuel Colomina Barberá.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Este trabajo entra dentro del cuadro de investigación del Laboratorio de Química Cuántica, donde se estudian modelos de función de onda, así como sus procedimientos de obtención, dentro de un formalismo general de Hartree-Fock, para tener en cuenta la correlación electrónica.

Todavía hoy los métodos de obtención de funciones de onda tanto para sistemas atómicos como moleculares, están fundamentalmente basados en el modelo primitivo de Hartree de 1928, modificado por Fock y Slater (1930). El éxito del modelo de Hartree-Fock es debido esencialmente a los siguientes factores:

- 1) La función de onda conserva, en este modelo, una interpretación física sencilla ya que asocia a cada electrón una función monoelectrónica, llamada spin-orbital.

- 2) El procedimiento de obtención puede llevarse a cabo muy aproximadamente gracias a un método iterativo, utilizando la expansión de Ritz.

3) La aparición de los ordenadores permite una fácil resolución del problema numérico.

El modelo Hartree-Fock habitual, sin embargo, no tiene suficientemente en cuenta la individualidad de los electrones al promediar demasiado las interacciones electrónicas. En particular, obliga que los orbitales que describen a los electrones de diferente spin sean iguales de dos en dos.

Resulta entonces que este modelo falla cuando se pretende determinar propiedades bielectrónicas, como energías, a propiedades magnéticas que dependen de la distribución de spin.

Para superar esta dificultad, existen muchos procedimientos. En líneas generales son el método de Interacción de configuraciones, funciones correladas, métodos de localización, métodos de N cuerpos y generalizaciones del propio Modelo de Hartree-Fock.

En este trabajo se pasa revista a todos estos métodos, estudiando especialmente las generalizaciones del Modelo Hartree-Fock.

Entre estos métodos, las generalizaciones del propio modelo de Hartree-Fock presentan la ventaja de conservar parcialmente la interpretación física de éste.

Estas generalizaciones, sin embargo, se complican enormemente con sistemas atómicos y moleculares a medida que aumenta el número de electrones, haciéndose totalmente impracticable, salvo para casos muy sencillos.

En este Laboratorio se ha propuesto un modelo particularmente sencillo, dentro del esquema generalizado de Hartree-Fock, con capas desdobladas. En dicho método, la función sigue siendo manejable a pesar del número de electrones.

Una aplicación de este modelo a sistemas atómicos ha sido ya presentada por D. L. Doreste Suarez en su Tesis Doctoral. El objeto de la presente Tesis es estudiar la aplicabilidad del modelo a sistemas moleculares, analizando la función de onda correspondiente, a través de diversas magnitudes físicas.

Para este fin, y para poder comparar los resultados obtenidos con los modelos de Hartree-Fock habitual y Hartree-Fock Generalizado, se eligió la molécula de Hidruro de Litio.

Por otra parte, estabamos limitados por las condiciones de cálculo existentes, en España, a moléculas biatómicas.

Este trabajo se divide en cinco capítulos.

En primer capítulo, se estudian y discuten los modelos de Hartree, Hartree-Fock habituales, tanto para sistemas cuánticos con capas cerradas o abiertas. Se analizan los procesos variacionales correspondientes para la obtención de la función de onda.

En el segundo capítulo se define el concepto de correlación electrónica, y de energía de correlación, y se pasa en revista los principales métodos para introducirla.

En el tercer capítulo, se estudian las generalizaciones del modelo de Hartree-Fock, y se presenta el Modelo en estudio.

En el cuarto capítulo, se presentan la realización práctica de la Tesis, consistentes en programas de cálculo puestos a punto, cálculos numéricos, etc.

Finalmente, en el quinto, se presentan los resultados obtenidos, en las varias aproximaciones utilizadas en sendas aplicaciones a la molécula de Hidruro de Litio. Se discuten los resultados obtenidos, y se comprueba las ventajas del Modelo "Semi-proyectado" en estudio, frente al Hartree-Fock Habitual y el Hartree-Fock presentado, para analizar sistemas moleculares.

CAPITULO . I

CAPITULO I

INTRODUCCION AL CAMPO AUTOCONSISTENTE

A) ECUACION DE SCHROEDINGER PARA SISTEMAS MOLECULARES

1. Planteamiento del Operador Hamiltoniano

En Mecánica Cuántica no Relativista, la ecuación de Schroedinger se escribe:

$$H \Psi (\bar{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi (\bar{x}, t) \quad \{1\}$$

donde H es el operador hamiltoniano del sistema y \bar{x} un vector variable del espacio de las configuraciones.

Cuando el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, entonces la función de onda $\Psi(\bar{x}, t)$ se puede factorizar de la forma siguiente:

$$\Psi(\bar{x}, t) = \psi(\bar{x}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad \{2\}$$

siendo E una constante.

Introduciendo la expresión {2} en {1} obtenemos la ecua

ción de Schroedinger independiente del tiempo:

$$H \psi (\bar{x}) = E \psi (\bar{x}) \quad \{3\}$$

La resolución de esta ecuación nos da las autofunciones correspondientes a estados estacionarios y sus correspondientes autovalores. Las funciones propias llevan toda la información que se necesita acerca del sistema; por eso en Mecánica Cuántica el objetivo principal es determinarlas.

El operador H independiente del tiempo, cuando el sistema no está sometido a ningún campo exterior, consta de los siguientes términos, (1).

1) Operador hamiltoniano para los movimientos de los electrones y de los núcleos, y términos de energía potencial electrostática.

2) Operador hamiltoniano para las demás interacciones entre electrones; a) Interacción Órbita-Órbita; b) Acoplamiento spin-Órbita; c) Acoplamiento entre los spines electrónicos.

3) Operador hamiltoniano para las demás interacciones entre los electrones y los núcleos; a) spin electrónico-spin nuclear; b) Interacción magnética entre el spin nuclear y el movimiento orbital de los electrones.

4) Operador hamiltoniano para las demás interacciones entre núcleos; entre los spines nucleares.

En este trabajo, sólo tendremos en cuenta la primera parte del operador Hamiltoniano, que se describe para una molécula con varios electrones (n) y varios núcleos (N) de la siguiente manera:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{z_a z_b e^2}{R_{ba}} \quad \{4\}$$

2. Separación de los Movimientos

Dado que cada partícula está descrita por tres coordenadas, la ecuación:

$$H_0 \psi = E' \psi \quad \{5\}$$

resulta ser una ecuación diferencial de $3n + 3N$ variables en derivadas parciales. Esta ecuación {5} puede expresarse en función de las coordenadas dinámicas del centro de masas y de las partículas relativas. La función de onda tendrá entonces la forma de un producto:

$$\Psi(X, x) = \phi'(X) \phi(x_1, \dots, x_{N+n-1})$$

y la ecuación {5} se descompondrá en las dos siguientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_X \phi'(X) = E_X \phi'(X) \quad \{6\}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{v_i^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{v_a^2}{M_a} - \sum_{i=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \right.$$

$$\left. \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{z_a z_b e^2}{r_{ba}} \right\} \phi = \epsilon \phi \quad \{7\}$$

La primera ecuación describe el movimiento de traslación de todo el sistema, siendo E_X la energía cinética.

La segunda ecuación describe los movimientos rotacionales y vibracionales de los núcleos así como los movimientos electrónicos.

Si suponemos que las masas reducidas de todos los electrones son todas iguales, lo que es una buena aproximación queda:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \right. \\ \left. \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ba}} \right\} \phi = \epsilon' \phi \quad \{8\}$$

que expresado en unidades atómicas corregidas, quedará:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\nabla_a^2}{m_a} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \right. \\ \left. + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right\} \phi = \epsilon'' \phi \quad \{9\}$$

En esta ecuación la ϵ'' es la energía total interna de la molécula, expresada en unidades atómicas, y con la aproximación antes señalada.

3. Aproximación Born-Oppenheimer

Esta ecuación puede ser resuelta aproximadamente gracias a un hecho simplificador, (2): las masas de los núcleos son mucho mayores que las masas de los electrones estando sometidas sin embargo a fuerzas del mismo orden, de lo que resultarán movimientos para los núcleos mucho más lentos que para los electrones. Estos movimientos pueden estudiarse se-

paradamente en buena aproximación ya que el estado dinámico de los electrones sigue adiabáticamente la perturbación debida al movimiento de los núcleos. Esta aproximación se conoce como Aproximación Adiabática o desde otro punto de vista como Aproximación de Born-Oppenheimer.

La función de onda se puede entonces escribir como:

$$\phi = \psi_R(r) \phi(R) \quad \{10\}$$

donde $\psi_R(r)$ es la función de onda electrónica para núcleos fijos; que depende sólo de los estados cuánticos de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares, y $\phi(R)$ es la función de onda nuclear, que describe los movimientos rotacionales y vibracionales de los núcleos en un campo potencial de los electrones.

Para determinar la función de onda correspondiente al movimiento de los electrones llamamos:

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n v_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a}{r_{ia}}$$

$$v = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{z_a z_b}{r_{ba}}$$

$$T_R = - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\nabla_a^2}{m_a}$$

La ecuación de Schroedinger en la aproximación de los núcleos fijos será:

$$(h + V) \psi_R(r) = E(R) \psi_R(r) \quad \{11\}$$

La configuración nuclear más estable para un estado electrónico dado, estará definida por aquellos valores de R, que llevan a un valor mínimo a la Energía Molecular E(R). La curva de "Energía Potencial" (Energía frente a una distancia interatómica) existe sólo en el marco de esta aproximación.

Para determinar la función de onda, correspondiente al movimiento de los núcleos, sustituyamos la función de onda {10} en la ecuación {9}, teniendo en cuenta {11} se encuentra entonces.

$$- \sum_{a=1}^{N-1} \frac{1}{m_a} \left\{ \nabla_a \psi_R(r) \nabla_a \phi(R) + \frac{1}{2} [\nabla_a^2 \psi_R(r)] \phi(R) \right\} -$$

$$- \sum_{a=1}^{N-1} \frac{1}{2m_a} \psi_R(r) \nabla_a^2 \phi(R) + (h+V) \psi_R(r) \phi(R) = \epsilon'' \psi_R(r) \phi(R)$$

El término entre corchetes se desprecia ya que se com-

prueba que es normalmente pequeño (3) y (4); entonces queda al dividir por $\psi_R(r)$

$$\left[T_R + E(R) \right] \phi(R) = \epsilon'' \phi(R) \quad \{12\}$$

Esta ecuación describe los movimientos nucleares gracias a un hamiltoniano efectivo. La energía potencial correspondiente está dada por la ecuación {11}.

En este trabajo vamos a resolver la ecuación {11} en el caso del Hidruro de Litio, en diversas aproximaciones. Esta ecuación no puede resolverse rigurosamente debido al término de repulsión polielectrónica $\sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$ que impide toda separación de las variables; tendremos pues que recurrir a métodos aproximados. Fundamentalmente utilizaremos el método de Variaciones.

B) INTRODUCCION AL CALCULO VARIACIONAL

1. Definiciones

El Cálculo Variacional, estudia los métodos que permiten hallar los máximos y mínimos de las funcionales, tiene un gran interés en la Física, dado que en ella existen varios

"Principios Variacionales", que son afirmaciones de que una funcional debe alcanzar el máximo o el mínimo.

Vamos a introducir primero una serie de definiciones útiles (5).

Se llama incremento o variación δy del argumento $y(x)$ de la funcional $V[y(x)]$ a la diferencia entre dos funciones:

$$\delta y = y(x) - y_1(x)$$

se supone que $y(x)$ varia arbitrariamente dentro de una cierta familia de funciones.

Se dice que $y(x)$ es "cercana a" $y_1(x)$ en el sentido de proximidad de orden cero, si

$$||y(x) - y_1(x)||$$

es pequeño.

Se dicen cercanas en el sentido de orden K , si

$$||y(x) - y_1(x)||$$

$$||y'(x) - y_1'(x)||$$

$$||y^K(x) - y_1^K(x)||$$

son pequeñas.

Se dice que $V[\underline{y}(x)]$ es continua para $y = y(x)$ en el sentido de proximidad de k -ésimo orden, si para todo ϵ positivo existe un $\delta > 0$ tal que

$$|V[\underline{y}(x)] - V[\underline{y}_1(x)]| < \epsilon$$

para

$$||y(x) - y_1(x)|| < \delta$$

$$||y'(x) - y_1'(x)|| < \delta$$

$$||y^K(x) - y_1^K(x)|| < \delta$$

Se llama variación de la funcional a

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial \alpha} V[\underline{y}(x) + \alpha \delta \underline{y}]_{\alpha=0}$$

a) Condición Necesaria

La condición necesaria para que una funcional alcance un máximo o un mínimo para $y(x) = y_0(x)$ es que su variación sea igual a cero. Si en $y(x)$ ocurre esto como $V[\underline{y}_0(x) + \alpha \delta \underline{y}] = \phi(\alpha)$ es una función de α ; el extremo tendrá lugar para $\alpha = 0$

$$\phi'(0) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial \alpha} V[\underline{y}_0(x) + \alpha \delta \underline{y}]_{\alpha=0} = \delta V = 0$$

Se dice que hay un extremo fuerte cuando lo es con respecto a funciones cercanas en el sentido de proximidad de orden nulo; es débil cuando la proximidad es de primer orden.

A partir de esa condición necesaria, se encuentran unas ecuaciones diferenciales (Euler, Euler-Poisson, Ostrogradski, ...) que resueltas nos dan la familia de extremales del problema variacional buscado, el valor de las constantes arbitrarias se hallan a partir de las condiciones de frontera.

b). Condiciones de Suficiencia

Las condiciones de suficiencia, se necesitan para comprobar si, dada una solución del problema variacional, ésta corresponde a un máximo, a un mínimo o a ninguno de los dos.

Es suficiente que el incremento de la funcional en curvas próximas tenga un signo constante; negativo para máximo, positivo para mínimo.

Esto se puede enunciar de varias formas (6) (7). Una de ellas es definiendo una función llamada función de Weierstrass que tiene que tomar un signo constante para cualquier variación; otra es la condición de Legendre. Veremos otras cuando

estudiemos los criterios de estabilidad de Hartree-Fock.

2.- Problemas variacionales con extremo condicionado.

Son problemas en los que interesa hallar el extremo de una funcional, teniendo las funciones, (de las que depende la funcional) ciertos enlaces:

$$\phi_i(x, y_1, \dots, y_n) = 0 \quad (i = 1, \dots, m) \quad m < n$$

Existen dos formas de resolverlo:

a) Se despejan m funciones "y" de las ecuaciones de los enlaces y se sustituyen en $V[y_1, \dots, y_n]$. Se obtiene una funcional de $(n-m)$ funciones sin restricciones a la que se aplican los métodos anteriores.

b) Método de los multiplicadores de Lagrange.

Se forma a partir de $V = \int F dx$ una función auxiliar

$$V^* = \int (F + \sum_{i=1}^m \lambda_i(x) \phi_i) dx$$

se eligen los $\lambda_i(x)$ de forma que anulen las m primeras ecuaciones diferenciales; entonces todo ocurre como si se tratase de hallar el mínimo de V con todas las variables independientes, obtenemos así n ecuaciones que junto a las m ecuaciones $\phi_i = 0$ nos permiten hallar:

$$y_1, \dots, y_m, \lambda_1, \dots, \lambda_m$$

3. Problemas isoperimétricos

Son problemas en los que se pide calcular el mínimo de una funcional:

$$V[y_1, \dots, y_n]$$

Con las condiciones isoperimétricas:

$$\int_{x_0}^{x_1} F_i(x, y_1, \dots, y_n, y_1', \dots, y_n') dx = l_i$$

en esta expresión i varía desde 1 hasta m , donde m puede ser mayor, igual o menor que n , y donde las l_i son constantes.

Se pueden expresar estos problemas de forma análoga a los anteriores gracias a unas funciones auxiliares $Z_i(x)$ donde ($i = 1, \dots, m$) siendo:

$$\int_{x_0}^{x_1} F_i dx = Z_i(x) \quad \{13\}$$

con los siguientes valores en los límites del intervalo:

$$Z_i(x_0) = 0 \quad Z_i(x_1) = l_i$$

Derivando la ecuación {13} queda:

$$F_i - Z_i'(x) = 0$$

Estas últimas ecuaciones son equivalentes a los enlaces del caso anterior.

Construimos entonces V^* de la forma siguiente:

$$V^* = \int_{x_0}^{x_1} \left[F + \sum_{i=1}^m \lambda_i(x) (F_i - Z_i') \right] dx = \int_{x_0}^{x_1} F^* dx$$

De las $n+m$ ecuaciones diferenciales de Euler

$$\begin{aligned} F y_j^* - \frac{d}{dx} F y_j'^* &= 0 \quad (j = 1, \dots, n) \\ F z_i^* - \frac{d}{dx} F z_i'^* &= 0 \quad (i = 1, \dots, m) \end{aligned} \tag{14}$$

se deduce a partir de las m últimas:

$$\frac{d}{dx} \lambda_i(x) = 0 \quad (i = 1, \dots, m) \tag{15}$$

que las $\lambda_i(x)$ son constantes.

Se ve que las otras n ecuaciones de {14} coinciden con las ecuaciones de Euler para la funcional

$$V^{**} = \int_{x_0}^{x_1} (F + \sum_{i=1}^m \lambda_i F_i) dx \quad \{16\}$$

por ser las Z_i sólo funciones de las x y no de las y .

Las $2n$ constantes arbitrarias de la solución general del sistema de ecuaciones de Euler y las constantes $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ se hallan de las $2n$ condiciones de contorno de las y_j , y de las m condiciones isoperimétricas.

4. Métodos directos en los problemas variacionales

El problema variacional se resuelve mediante el paso al límite del problema sobre el extremo de una función de un número finito de variables.

a. Método de las diferencias finitas de Euler

Se consideran los valores de la funcional no en las curvas arbitrarias admisibles en el problema variacional, si no en las líneas quebradas formadas por un número n dado de segmentos, cuyas abscisas de los vértices están impuestas; la funcional se transforma entonces en una función de las ordenadas hallándose el extremo para ellas. Si pasamos al límite para $n \rightarrow \infty$ se obtiene la solución del problema variacio-

nal; si no obtendríamos una quebrada que es la solución aproximada del problema.

b. Método de Ritz

Las curvas admisibles en el problema variacional son combinaciones lineales de unas funciones de base con coeficientes constantes

$$y_j^m = \sum_{i=1}^m a_j^i w_i(x) \quad \{17\}$$

esas funciones y_j deben de ser admisibles en el problema, lo que da ciertas limitaciones en las funciones de base de la funcional. $V[y_1, \dots, y_n]$ se transforma en una función $\phi(a_1^1, \dots, a_n^m)$ de los coeficientes.

Los coeficientes en el extremo se hallarán gracias a las ecuaciones:

$$\frac{\partial \phi}{\partial a_i^j} = 0 \quad \begin{array}{l} (i = 1, \dots, n) \\ (j = 1, \dots, m) \end{array}$$

pasando al límite para $m \rightarrow \infty$ tenemos la solución del problema variacional exacto; si no hacemos paso al límite, obtenemos una solución aproximada. En este caso, el éxito de la aplicación de este método dependerá de la elección adecuada

de las funciones de base. El problema de la convergencia de las soluciones obtenidas por el método de Ritz a la solución exacta; así como hallar el grado de error en estas soluciones es un problema muy complejo incluso en casos sencillos (5).

c. Método de Kantorovich

Es semejante al método de Ritz, con la diferencia de que los coeficientes son función de una de las variables independientes.

En el límite, los tres métodos citados son equivalentes; con el método de Kantorovich, sin embargo usando el mismo número de funciones de base, se obtiene una función aproximada mucho más exacta que con el método de Ritz; debido a que la clase de funciones:

$$y_j^{'m} = \sum_{i=1}^m a_j^i(x_1) w_i$$

es mucho más amplia que:

$$y_j^m = \sum_{i=1}^m a_j^i w_i$$

5. Cálculo Variacional en Mecánica Cuántica

En Mecánica Cuántica para determinar los estados ligados, la funcional que aparece es el valor medio de la energía, que se expresa de la forma siguiente

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \{18\}$$

Se ve esto gracias al siguiente teorema (2):

a. Teorema fundamental

Todo vector que haga estacionario a $E[\Psi]$ es vector propio del espectro discreto de H y viceversa; el valor propio correspondiente a un vector propio, es el valor estacionario de la funcional.

Hallando la variación de la funcional {18} queda:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \delta E = \langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle$$

Como hemos visto antes es condición necesaria que $\delta E = 0$, como H es hermítico y E es real

$$\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle = 0$$

para una variación $\langle \delta \Psi |$ arbitraria; entonces queda

$$(H - E[\Psi]) |\Psi\rangle = 0 \quad \{19\}$$

Recíprocamente si $|\Psi'\rangle$ es un vector propio, siendo E' el valor propio se verifica

$$H |\Psi'\rangle = E' |\Psi'\rangle$$

multiplicando por la izquierda por el vector $\langle\Psi'|$ se ve que $E' = E[\Psi']$ y por cumplir la ecuación {19} será estacionario su valor.

Este teorema se completa con otro teorema que algunos autores llaman teorema variacional y que otros reducen a un lema (2).

b. Lema variacional

Cualquiera que sea el estado dinámico de un sistema, el valor medio de su energía, es mayor o igual a la energía de su estado fundamental.

Dada una función Ψ cualquiera el teorema dice que

$$E[\Psi] \geq W_0 \quad \{20\}$$

siendo W_0 la energía de su estado fundamental.

En la expresión siguiente, siendo P_n el proyector asociado a E_n

$$E[\Psi] - W_0 \equiv \frac{\langle \Psi | H - W_0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - W_0) \frac{\langle \Psi | P_n | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Como cada término de la suma es positivo o nulo se deduce que

$$E[\Psi] - W_0 \geq 0$$

Este lema nos proporciona un método para construir una función de onda, para el estado fundamental y calcular la energía correspondiente. Para ello, basta construir convenientemente una función ϕ dependiendo de uno o varios parámetros. Minimizando E como función de esos parámetros; obtendremos una función de onda bastante aproximada al estado fundamental, si hemos elegido bien la familia de funciones.

En el cálculo de los niveles excitados la aplicación del método variacional, conduce a resultados peores que en el cálculo del nivel fundamental; se pueden sin embargo calcular tomando las funciones de prueba entre las funciones de onda ortogonales a la del estado fundamental (exacta o aproximada).

Shull y Lowdin (8) evaluaron el error introducido en el cálculo del primer estado excitado, utilizando un desarrollo propuesto por Eckart para el estado fundamental (9). Estos autores aplican su teoría al Helio encontrando errores superiores para el primer estado excitado. Sin embargo concluyen que utilizando una base conveniente estos errores pueden disminuirse. Resultados similares pero mejores debido a la base han sido obtenidos en nuestro laboratorio (10).

c. Teorema de Mac Donald

Un método de búsqueda directa muy utilizado en Mecánica Cuántica es el método de Ritz; Mac Donald demuestra (11) que al aumentar las funciones de base, es decir al aumentar la dimensión del subespacio de las funciones de prueba, los niveles correspondientes de energía o permanecen constantes o disminuyen.

Dada una función de onda aproximada ψ_a como combinación de unas funciones de base ϕ_i , es decir:

$$\psi_a = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$$

con la condición de que sean ortonormales las funciones de base y unitaria la norma de ψ_a :

$$||\psi_a|| = \sum_{i=1}^m |c_i|^2 = 1 \quad \{21\}$$

llamando

$$W_a = \int \psi_a^* H \psi_a d\tau$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau = H_{ji}^*$$

la condición necesaria para ser mínimo dentro de esta familia será:

$$\delta \int \psi_a^* H \psi_a d\tau = 0$$

δ se refiere a la primera variación de las c ; teniendo en cuenta la definición de W_a :

$$\int \phi_i^* (H - W_a) \psi_a d\tau = \sum_{j=1}^m (H_{ij} - W_a \delta_{ij}) c_j = 0 \quad (i=1, \dots, m) \quad \{22\}$$

para que la solución no sea trivial, es decir, para que todos los c_j no sean iguales a cero, tiene que ocurrir que

$$|H_{ij} - W_a \delta_{ij}| = 0$$

Obtenemos de esta ecuación unas raíces reales $W_{m,1}, \dots, W_{m,m}$ a las que corresponden $\psi_{m,1}, \dots, \psi_{m,m}$ donde los coeficientes se hallan gracias a las m ecuaciones homogéneas {22} y a la

condición de normalización {21}.

Estas funciones $\psi_{m,k}$ son ortogonales para distinto k pues de

$$\int [\psi_{m,i}^* (H - W_{m,j}) \psi_{m,j} - \psi_{m,j} (H - W_{m,i})^* \psi_{m,i}^*] d\tau = 0$$

como H es hermítico, queda igual la expresión anterior a

$$(W_{m,i} - W_{m,j}) \int \psi_{m,i}^* \psi_{m,j} d\tau = 0$$

y si $W_{m,i} \neq W_{m,j}$, $\psi_{m,i}$ es ortogonal a $\psi_{m,j}$.

Si añadimos ahora otra función de base ϕ_{m+1} y tomamos como una nueva base $\psi_{m,1}, \dots, \psi_{m,m}, \phi_{m+1}$ el nuevo determinante quedará gracias a que para $i, j < m$

$$H_{ij} = \int \psi_{m,i}^* H \psi_{m,j} d\tau = W_{m,j} \int \psi_{m,i}^* \psi_{m,j} d\tau = W_{m,j} \delta_{ij}$$

$$D_{m+1}(W_a) = \begin{vmatrix} W_{m,1} - W_a & 0 & 0 & h_1 \\ 0 & W_{m,2} - W_a & 0 & h_2 \\ 0 & 0 & W_{m,m} - W_a & h_m \\ h_1^* & h_2^* & h_m^* & h_{m+1} - W_a \end{vmatrix} = G_{m+1}(W_a) - F_{m-1}(W_a) = 0$$

hemos llamado:

$$h_r = \int \psi_{m,r}^* H \phi_{m+1} d\tau \quad (r = 1, \dots, m)$$

$$h_{m+1} = \int \phi_{m+1}^* H \phi_{m+1} d\tau$$

$$G_{m+1}(W_a) = (h_{m+1} - W_a) \prod_{k=1}^m (W_{m,k} - W_a)$$

$$F_{m-1}(W_a) = \sum_{r=1}^m |h_r|^2 \prod_{k \neq r}^m (W_{m,k} - W_a)$$

si ordenamos los autovalores de la aproximación m y de la $m+1$ por orden creciente

$$W_{m,1} \leq W_{m,2} \leq \dots \leq W_{m,m}$$

$$W_{m+1,1} \leq W_{m+1,2} \leq \dots \leq W_{m+1,m+1}$$

Nos interesa saber cualitativamente la relación entre esos valores; si ahora sustituimos $W_{m,r}$ en ese determinante queda

$$D_{m+1}(W_{m,r}) = - |h_r|^2 \prod_{K \neq r}^m (W_{m,k} - W_{m,r})$$

que será ≥ 0 si r es par y ≤ 0 si r es impar. Teniendo en cuenta que

$$\text{cuando } W_a \rightarrow -\infty \quad D_{m+1}(W_a) \rightarrow \infty \text{ y}$$

$$\text{cuando } W_a \rightarrow \infty \quad D_{m+1}(W_a) \rightarrow (-1)^{m+1} \infty$$

Vemos que el $D_{m+1}(W_a)$ debe tener una raíz al menos entre cada dos valores de la sucesión:

$$-\infty, W_{m,1}, W_{m,2}, \dots, W_{m,m}, \infty$$

pero sólo habrá una, ya que $D_{m+1}(W_a)$ sólo posee $m+1$ raíces: tendremos entonces que:

$$W_{m+1,1} \leq W_{m,1} \leq W_{m+1,2} \leq W_{m,2} \leq \dots \leq W_{m,m} \leq W_{m+1,m+1} \quad \{23\}$$

lo que nos dice que dado un estado P de la aproximación con m funciones de base $W_{m,p}$ será mayor o igual que el valor propio correspondiente a una aproximación con m mayor, lo que habla de la convergencia del método de Ritz; en este trabajo

lo comprobaremos para el estado fundamental del Hidruro de Litio.

C) EL CAMPO AUTOCONSISTENTE

1. Modelo de Hartree

Como hemos dicho antes la ecuación {11} no puede resolverse rigurosamente debido al término de repulsión electrónica. Para soslayar esta dificultad Hartree (12) propuso un modelo que puede considerarse de Cuasi - partículas (4), puesto que supone que los electrones poseen un comportamiento entre partículas independientes y partículas reales. Hartree reemplaza el operador polieletrónico de repulsión

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$
 por un operador monoelectrónico, que describe la repulsión de un electrón en el campo de todos los demás.

Veremos más tarde una modificación del modelo de Hartree en la que exigimos que se cumpla el Principio de Indiscernibilidad y donde las ecuaciones de Hartree tienen una base teórica en el principio variacional de la Mecánica Cuántica.

Llamando G_i al operador de repulsión correspondiente al electrón i , sustituyendo el operador polieletrónico de repulsión por el operador $\sum_{i=1}^n G_i$ la ecuación {11} toma la

forma siguiente:

$$\sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + G_i \right) \Psi_H = E' \Psi_H \quad \{24\}$$

donde Ψ_H puede expresarse como un producto de unas funciones monoelectrónicas:

$$\Psi_H = \prod_{i=1}^n \phi_i(x_i) \quad \{25\}$$

dicho producto es conocido por el nombre de Producto de Hartree. Las funciones monoelectrónicas dependen de las coordenadas de espacio y de spin de cada electrón. Son solución de la ecuación monoelectrónica:

$$\left[\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + G_i \right] \phi_i(x_i) = \epsilon_i \phi_i(x_i) \quad \{26\}$$

que suele escribirse en forma abreviada como

$$F_i \phi_i^i = \epsilon_i \phi_i^i \quad \{26 \text{ bis}\}$$

En cada expresión, el subíndice de la función caracteriza a dicha función, mientras que el superíndice representa las coordenadas del electrón i .

Dado que el operador F_i no depende de las coordenadas

de spin, la función ϕ_i podrá factorizarse como un producto de una parte espacial y una parte de spin;

$$\phi_i^i = \phi_i^i \eta_i^i \quad \{27\}$$

Las soluciones ϕ_i de la ecuación {26} se conocen con el nombre de orbital, mientras que el producto {27} se conoce con el nombre de spin-orbital.

2.- Propiedades del operador de Hartree

Para estudiar el operador de Hartree F_i tendremos que ver primero que expresión tendría el operador G_i .

Dicho operador G_i será:

$$G_i = \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi^*(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) \psi(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n)}{r_{ij}} dx'_i$$

donde ψ es una función de todos los electrones menos el electrón i , dx'_i , es el elemento de volumen de todos los electrones menos el i .

Esta función ψ puede expresarse como un producto de orbitales, en virtud de {25}, si estos están normalizados queda:

$$G_i = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^j \phi_j^j}{r_{ij}} dx_j$$

que desarrollando mediante la expansión de Neumann{3} queda

$$G_i = \sum_{j \neq i} \sum_l \sum_m F_{j,l,m} (r_i) P_l^m (\cos \theta_i) e^{im\phi_i}$$

En esta expresión, $F_{j,l,m}$ son unas funciones de la coordenada radial r_i del electrón i , generada al integrar con respecto a las variables del electrón j .

Vemos pues que este operador G_i es solo función de las coordenadas del electrón i , como se había impuesto. El operador F_i también dependerá solo de esas coordenadas.

Como los orbitales son solución de operadores distintos no serán entonces necesariamente ortogonales entre sí.

Dado el caracter de operador de multiplicación del operador G_i se ve que F_i es hermítico.

F_i conmuta con S^2 y S_z porque no depende de las coordenadas de spin; y suele admitirse que F_i conmuta con los operadores de momento angular propios del sistema.

3. Modelo de Hartree-Fock

Hemos visto que Hartree, para poder resolver de un modo aproximado la ecuación {11}, reemplaza en dicha ecuación el operador polieletrónico de repulsión por un operador monoeléctrico efectivo. La función de onda así obtenida no resulta ser, sin embargo, antisimétrica. No cumple por tanto el Principio de Indiscernibilidad.

En el año 1929, Slater (13) propone antisimetrizar el producto de Hartree para tener en cuenta esta indiscernibilidad de los electrónes. (Ver Apéndice 1).

En el año 1930, Fock (14) replantea la definición del operador de repulsión efectivo G_i con funciones antisimétricas, deduciendo las conocidas ecuaciones de Hartree-Fock.

La energía de repulsión media sufrida por el electrón i nos vendrá dada por el valor medio de un operador de repulsión G_i distinto del que aparece en el modelo de Hartree:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^i | G_i | \phi_i^i \rangle &= \sum_{j \neq i}^n \langle \mathcal{A} \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \mathcal{A} \Psi \rangle = \\ &= \sqrt{n!} \sum_{j \neq i}^n \langle \mathcal{A} \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j \neq i}^n \left[\langle \psi | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle - \sum_{t \in G_n} \langle t \psi | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle \right] = \\
 &= \sum_{j \neq i}^n \left[\langle \phi_i^i | J_i^j | \phi_i^i \rangle - \langle \phi_i^i | K_i^j | \phi_i^i \rangle \right]
 \end{aligned}$$

la segunda igualdad puede escribirse gracias a la primera regla de Slater (Apéndice 1) y la tercera gracias a la cuarta regla, expresándose al final en función de un operador J_i^j llamado de Coulomb y K_i^j llamado de Canje o de Cambio.

Resulta pues que el operador monoelectrónico G_i puede escribirse de la forma abreviada siguiente:

$$G_i = \sum_{j \neq i}^n (J_i^j - K_i^j)$$

Teniendo en cuenta ahora que:

$$J_j^j = \langle \phi_j^j | \frac{1}{r_{jj}} | \phi_j^j \rangle = K_j^j$$

podemos poner

$$G_i = \sum_{j=1}^n (J_i^j - K_i^j)$$

quedando la ecuación equivalente a la {26} para cada orbital:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_j (J_i^j - K_i^j) \right] \phi_i^i = \epsilon_i \phi_i^i$$

que se puede poner como:

$$F_i \phi_i^i = \epsilon_i \phi_i^i \quad \{28\}$$

Estas ecuaciones se derivan también de la condición necesaria para que la energía sea un extremal $\delta E = 0$.

4. Propiedades del Operador de Hartree-Fock

Ya que el sumatorio de G_i se extiende sobre todos los n electrones, el operador F_i será idéntico para todos los n orbitales y de aquí se ve que estos serán necesariamente ortogonales entre sí.

F_i es un operador hermítico por serlo J_i^j y K_i^j .

F_i conmuta con los operadores S^2 y S_z dado que no depende de las coordenadas de spin. Demostrar que conmuta con los operadores de simetría propios del sistema puede hacerse en casos particulares, pero no solo no se conoce una demostración para casos generales si no que existen autores que la niegan.

5. Modelo de Hartree-Fock para capa cerrada

a. Las ecuaciones de Hartree-Fock para sistemas con capas cerradas

Un sistema cuántico con capas cerradas es un sistema en el cual los momentos de spin están totalmente compensados. En este modelo se asocian dos electrones de spin opuesto a cada orbital.

La función de onda del sistema toma entonces la forma particular:

$$\Psi = \mathcal{A}(\phi_1^1 \bar{\phi}_1^2 \phi_2^3 \bar{\phi}_2^4 \dots \phi_n^{2n-1} \bar{\phi}_n^{2n}) \quad \{29\}$$

La energía de repulsión media sufrida por el electrón i de spin α tiene la forma

$$\begin{aligned} \langle \phi_p^i | G_i | \phi_p^i \rangle &= \sum_{q=1}^n \left[\langle \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p^i \phi_q^j \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q^i \phi_p^j \rangle + \langle \phi_p^i \bar{\phi}_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p^i \bar{\phi}_q^j \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_p^i \bar{\phi}_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \bar{\phi}_q^i \phi_p^j \rangle \right] = \end{aligned}$$

$$= \sum_{q=1}^n \left[2 \langle \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p^i \phi_q^j \rangle - \langle \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q^i \phi_p^j \rangle \right] =$$

$$= \sum_{q=1}^n \left[2 \langle \phi_p^i | J_i^q | \phi_p^i \rangle - \langle \phi_p^i | K_i^q | \phi_p^i \rangle \right]$$

la segunda igualdad es debida a que el tercer término es idéntico al primero y el cuarto es nulo al integrar sobre los electrones i y j pues vienen descritos por spin-orbitales de diferente spin.

Queda pues:

$$G_i = \sum_{q=1}^n (2J_i^q - K_i^q) \quad \{30\}$$

La ecuación de Háltree-Fock para este caso particular es:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{q=1}^n (2J_i^q - K_i^q) \right] \phi_p^i = \epsilon_p \phi_p^i \quad \{31\}$$

donde la ϵ_p sería la energía del electrón i en el campo de todos los demás; esta energía es aproximadamente la energía de ionización del electrón descrito por el orbital ϕ_p . Se puede ver la demostración en muchos trabajos por ejemplo (4), (15) lo que se conoce como Teorema de Koopmans (16). Este teorema justifica el nombre de energía del orbital para ϵ_p .

La energía total no sería la suma de los ϵ_p dado que la repulsión en la ecuación original era $\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$ y al construir el operador G_i se suma para $j \neq i$

$$\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad \{32\}$$

entonces la energía valdrá

$$E = \sum_p^n \left[2 \langle \phi_p^i | H_i^O | \phi_p^i \rangle + \sum_q^n \langle \phi_p^i | 2J_i^q - K_i^q | \phi_p^i \rangle \right]$$

$$E = \sum_p^n \left[\langle \phi_p^i | H_i^O | \phi_p^i \rangle + \epsilon_p \right] = \sum_p^n (\epsilon_p^O + \epsilon_p) \quad \{33\}$$

b. El cálculo variacional y las ecuaciones de Hartree-Fock

Vamos a ver que las ecuaciones de Hartree-Fock se hallan gracias al cálculo variacional, partiendo de la expresión de la energía total {33}.

De la condición de ortonormalización:

$$\langle \phi_\Gamma^i | \phi_K^i \rangle = \delta_{\Gamma K} \quad \{34\}$$

se deduce que la función de onda total antisimétrica, está normalizada

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad \{35\}$$

Entonces la funcional que queremos minimizar es

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \{36\}$$

que podemos expresar por la ecuación {33} . Se deduce también de {34} que los orbitales son ortogonales

$$\langle \phi_p^i | \phi_q^i \rangle = \delta_{pq} \quad \{37\}$$

Para hallar las funciones solución de este problema tenemos que tener en cuenta que es una funcional que posee varias condiciones isoperimétricas que son las {37} en número de n^2 ; hemos visto en el parrafo B.3 que en este caso los parámetros de Lagrange λ son constantes y que el problema variacional que nos resulta es el de minimizar otra funcional.

$$E' = E + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \lambda^{pq} \langle \phi_p^i | \phi_q^i \rangle$$

Vamos a expresar primero δE

$$\begin{aligned}
 \delta E = & 2 \sum_{p=1}^n < (\delta \phi_p^i) | H_i^o | \phi_p^i > + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \left[< (\delta \phi_p^i) | 2J_i^q - K_i^q | \phi_p^i > \right. \\
 & \left. + < (\delta \phi_q^i) | 2J_j^p - K_j^p | \phi_q^j > \right] + \\
 & + 2 \sum_{p=1}^n < \phi_p^i | H_i^o | (\delta \phi_p^i) > + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \left[< \phi_p^i | 2J_i^q - K_i^q | (\delta \phi_p^i) > \right. \\
 & \left. + < \phi_q^j | 2J_j^p - K_j^p | (\delta \phi_q^j) > \right]
 \end{aligned}$$

Esto se puede simplificar dado que:

$$\begin{aligned}
 < \phi_p^i | J_i^q | \phi_p^i > = < \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q^j \phi_p^i > = < \phi_q^j | J_j^p | \phi_q^j > \\
 < \phi_p^i | K_i^q | \phi_p^i > = < \phi_p^i \phi_q^j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_p^i \phi_q^j > = < \phi_q^j | K_j^p | \phi_q^j >
 \end{aligned}$$

y gracias a la hermiticidad de H_i^o , J_i^q , K_i^q se puede escribir.

$$\delta E = 4 \sum_p < \delta \phi_p^i | H_i^o + \sum_q (2J_i^q - K_i^q) | \phi_p^i >$$

Para hallar $\delta E'$ elegimos para $\lambda^{pq} = -2 e^{pq}$ y al hallar la variación quedará

$$\delta E' = 4 \sum_p \langle \delta \phi_p^i | H_1^0 + \sum_q (2J_1^q - K_1^q) | \phi_p^i \rangle -$$

$$\sum_p \sum_q 2 e^{pq} \left[\langle \delta \phi_p^i | \phi_q^i \rangle + \langle \phi_p^i | \delta \phi_q^i \rangle \right]$$

el último término se puede poner:

$$\sum_p \sum_q 2 e^{pq} \langle \delta \phi_p^i | \phi_q^i \rangle + 2 e^{qp} \langle \delta \phi_p^i | \phi_q^i \rangle =$$

$$= \sum_p \sum_q 4 \frac{e^{pq} + e^{qp}}{2} \langle \delta \phi_p^i | \phi_q^i \rangle = \sum_p \sum_q 4 \epsilon^{pq} \langle \delta \phi_p^i | \phi_q^i \rangle$$

Siendo ϵ^{pq} los elementos de una matriz nxn simétrica ya que

$$\epsilon = \frac{e + e^t}{2}$$

Queda pues como variación de la energía

$$\delta E' = 4 \sum_p \langle \delta \phi_p^i | H_1^0 + \sum_q (2J_1^q - K_1^q) - \sum_q \epsilon^{pq} | \phi_q^i \rangle = 0$$

Como se cumplirá para cualquier $\delta \phi_1^p$ el vector de la derecha será nulo. Lo que escribiremos:

$$\left[H_i^0 + \sum_q (2J_i^q - K_i^q) \right] |\phi_q^i\rangle = \sum_q \epsilon^{pq} |\phi_q^i\rangle$$

$$F_i |\phi_q^i\rangle = \sum_q \epsilon^{pq} |\phi_q^i\rangle$$

Esta matriz ξ se puede diagonalizar por una matriz unitaria U

$$\xi' = U^* \xi U$$

lo que equivale a un cambio de base en los orbitales, siendo ϕ el vector de los orbitales.

$$\phi = \{\phi_1, \dots, \phi_n\}$$

$$\phi' = \phi U$$

Podemos ahora construir F_i con estos nuevos orbitales ϕ' ; pero, dado que la transformación unitaria conserva el producto escalar, tenemos:

$$\sum_i J_i' = \sum_i J_i \quad \sum_i K_i' = \sum_i K_i$$

Queda pues:

$$F_i' \phi_p'^i = \epsilon_p' \phi_p'^i \quad \{38\}$$

que son las ecuaciones de Hartree-Fock para un sistema de ca-

pa cerrada. Los orbitales que minimizan la energía son pues los que satisfacen esas ecuaciones.

c. Las Matrices de Densidad en el Modelo Hartree-Fock

Como se puede ver en el Apéndice II la matriz de densidad de orden n, para una función construida en forma de Determinante de Slater, tiene la forma:

$$\Gamma(\tau_1', \tau_2' \dots \tau_n' | \tau_1, \tau_2 \dots \tau_n) = \begin{vmatrix} \rho(\tau_1', \tau_1) & \rho(\tau_1', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_1', \tau_n) \\ \rho(\tau_2', \tau_1) & \rho(\tau_2', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_2', \tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho(\tau_n', \tau_1) & \rho(\tau_n', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_n', \tau_n) \end{vmatrix} \quad \{39\}$$

y la de orden p:

$$\Gamma(\tau_1', \tau_2' \dots \tau_p' | \tau_1, \tau_2 \dots \tau_p) = \begin{vmatrix} \rho(\tau_1', \tau_1) & \rho(\tau_1', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_1', \tau_p) \\ \rho(\tau_2', \tau_1) & \rho(\tau_2', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_2', \tau_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho(\tau_p', \tau_1) & \rho(\tau_p', \tau_2) & \dots & \rho(\tau_p', \tau_p) \end{vmatrix} \quad \{39 \text{ bis}\}$$

donde $\rho(\tau_i', \tau_j)$ es la matriz densidad de primer orden que se puede poner en este caso

$$\rho(\tau_i', \tau_j) = \sum_{K=1}^n \phi_K(\tau_i') \phi_K(\tau_j) \quad \{40\}$$

lo que se conoce como matriz Densidad de Fock-Dirac; que es invariante frente a una transformación unitaria ver por ejemplo (4) y (17).

En las expresiones {39}, se ve que la matriz densidad de primer orden {40} nos permite calcular las matrices de orden superior, p ó n, e incluso conocer las funciones de onda. Vemos pues que, en el Modelo de Hartree-Fock toda la situación física viene descrita por la Matriz Densidad de Fock-Dirac; podemos pues afirmar con P. O. Löwdin (17) que la Matriz Densidad de Fock-Dirac {40} es el invariante fundamental del modelo Hartree-Fock.

Una forma equivalente a las ecuaciones Hartree-Fock; es hallar la matriz densidad de primer orden que lleva a un mínimo a la Energía

$$E_{HF} = \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \rho(\tau_1', \tau_1) d\tau_1 - Z \int \frac{\rho(\tau_1, \tau_1)}{r_1} d\tau_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\begin{vmatrix} \rho(\tau_1, \tau_1) & \rho(\tau_1, \tau_2) \\ \rho(\tau_2, \tau_1) & \rho(\tau_2, \tau_2) \end{vmatrix}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad \{40 \text{ bis}\}$$

sujeta a las restricciones siguientes:

$$\left[\rho(\tau_1', \tau_1) \right]^2 = \rho(\tau_1', \tau_1)$$

$$\text{Tr} \left[\rho(\tau_1', \tau_1) \right] = N$$

6. Teorema de Brillouin

Consideremos la función de onda de Hartree-Fock correspondiente al estado fundamental de un sistema cuántico; como se sabe, esta función tiene la forma de un determinante de Slater construido con las soluciones de la ecuación {38} correspondientes a los valores más bajos de ϵ (energías de los orbitales). También se pueden construir otras funciones de onda con las otras soluciones de la ecuación {38}, es decir, sustituyendo una de las más bajas, dos, tres..., obteniendo funciones formalmente monoexcitadas, biexcitadas, etc...

El Teorema de Brillouin dice: que no existe elemento de matriz con respecto a H entre una función monoexcitada y la fundamental, cuando los orbitales son autoconsistentes es decir soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock (18) (19):

$$\langle \psi^{\text{ME}} | H | \psi \rangle = 0 \quad \{41\}$$

La demostración de este teorema puede verificarse gracias a las reglas de Slater.

Sea un determinante de Slater correspondiente a un estado monoexcitado, en el cual se ha reemplazado un orbital ocupado ϕ_p por un orbital virtual ϕ_t :

$$\psi^{pt} = |\phi_1 \dots \phi_t \dots \phi_n|$$

El elemento de matriz se escribe entonces desglosando el operador hamiltoniano:

$$\langle \psi^{pt} | H | \psi \rangle = \langle \psi^{pt} | \left[\sum_i (H_i + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}) + \sum_N H_N \right] | \psi \rangle$$

Teniendo en cuenta que ϕ_p y ϕ_t son ortogonales, se puede escribir en virtud de la segunda regla de Slater para el cálculo entre determinantes:

$$\langle \psi^{pt} | H | \psi \rangle = \langle \psi^{pt} | \left[\sum_i (H_i + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}) \right] | \psi \rangle$$

Por la misma razón, y en virtud de la tercera y cuarta regla se puede escribir desglosando las funciones:

$$\langle \psi^{pt} | H | \psi \rangle = \langle \phi_t | H_p | \phi_p \rangle + \sum_{q \neq p} \left[\langle \phi_t \phi_q | \frac{1}{r_{pq}} | \phi_p \phi_q \rangle - \langle \phi_t \phi_q | \frac{1}{r_{pq}} | \phi_p \phi_q \rangle \right]$$

En esta expresión, se conservan únicamente los elemento de matriz cuyo índice i coincide con el índice p . Se suman sobre todos los valores de $q \neq p$ ya que no existe ninguna restricción sobre el índice q característico de orbital (salvo $q \neq p$).

Se ve entonces facilmente que

$$\langle \psi^{pt} | H | \psi \rangle = \langle \phi_t^p | F_p | \phi_p^p \rangle$$

o lo que es igual si los orbitales son autoconsistentes en virtud de {38} :

$$\langle \psi^{pt} | H | \psi \rangle = \langle \phi_t^p | \phi_p^p \rangle \epsilon_p = 0 \quad \{41\}$$

como queriamos demostrar.

7. Modelo de Hartree-Fock para capa abierta

La función de onda será la suma de varios productos antisimetrizados, cada uno de los cuales tendrá una parte interna de capa cerrada ψ_c y una parte parcialmente ocupada tomada de ψ_o . Los conjuntos ψ_c y ψ_o serán ortonormales y mutuamente ortogonales. Siguiendo la notación dada por Roothaan (20) los índices k, l son para los orbitales de capa cerrada y los m, n

para los orbitales abiertos. La expresión de la energía será:

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + \\
 & + f \left[2 \sum_m H_m + f \left(\sum_{mn} 2a J_{mn} - b K_{mn} \right) + \right. \\
 & \left. + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad \{42\}
 \end{aligned}$$

siendo f el número de ocupación de capa abierta y a, b otras constantes que dependen de cada caso. El primer término será la energía correspondiente a la parte cerrada, la segunda será de la parte abierta y la tercera de la interacción entre ambas.

Al minimizar esta energía con las restricciones {37} quedan dos ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 A \phi_k &= \sum_l \phi_l \epsilon_{lk} + \sum_n \phi_n \epsilon_{nk} \\
 B \phi_m &= \sum_l \phi_l \epsilon_{lm} + \sum_n \phi_n \epsilon_{nm}
 \end{aligned} \quad \{43\}$$

donde A y B son operadores contruídos con orbitales abiertos y cerrados y las ϵ son los multiplicadores de Lagrange que aparecen en el proceso variacional.

Podríamos ahora de forma análoga al caso de capa cerrada aplicar unas transformaciones internas dentro de capa cerrada y de capa abierta que diagonalizasen ϵ_{pk} y ϵ_{nm} pero al no eliminar ϵ_{nk} ni ϵ_{lm} no se convertirían las ecuaciones {43} en ecuaciones de pseudoautovalores (salvo que los orbitales de capa cerrada y capa abierta tengan simetría diferente).

Varios métodos han sido desarrollados para superar esta dificultad, Nesbet (21) hace varias aproximaciones supletorias para reducir el problema a ecuaciones en pseudoautovalores. Roothaan (20) introduce unos operadores de acoplamiento que le posibilitan escribir

$$\begin{aligned} F_c \phi_c &= \phi_c \eta_c \\ F_o \phi_o &= \phi_o \eta_o \end{aligned} \quad \{44\}$$

siendo las matrices η_c y η_o hermíticas, construída gracias a los elementos ϵ_{1k} y ϵ_{nm}/f respectivamente. Haciendo unas transformaciones unitarias separadamente para capa cerrada y para capa abierta queda:

$$\begin{aligned} F_c \phi_k &= \eta_k \phi_k \\ F_o \phi_m &= \eta_m \phi_m \end{aligned} \quad \{45\}$$

la energía total queda en este caso:

$$E = \sum_k (H_k + \eta_k) + f \sum_m (H_m + \eta_m)$$

sin embargo η_k y η_m no son ni aproximadamente iguales a los potenciales de ionización de los electrones que describen.

De las soluciones de la ecuación {45} para ϕ_k se toman las correspondientes a los p autovalores más bajos; para ϕ_m se toman a partir del $p + 1$ en adelante.

Estas ecuaciones se podrían expresar también como funciones de un operador único para ϕ_k y ϕ_m pero en este caso la expresión de la energía es más complicada.

Birss y Fraga (22) han extendido el método de Roothaan teniendo en cuenta ciertas propiedades de simetría de los orbitales, haciendo también un tratamiento general para estados excitados (23). Otro tratamiento más general es el de Huzinaga (24).

D) MÉTODOS APROXIMADOS PARA EL CAMPO AUTOCONSISTENTE

1. Método de Expansión para capa cerrada

a. Antecedentes

El modelo de Hartree-Fock sólo pudo aplicarse al estudio de los átomos. Para dicho estudio, Hartree supuso que el operador F conmutaba con los operadores de constantes de movimiento del átomo L^2 y L_z , de forma que la parte angular de los orbitales eran unos armónicos esféricos. Tenía pues que resolver unas ecuaciones integro-diferenciales de una sola variable.

La generalización de este método al campo de las moléculas parece imposible, ya que implica la resolución de unas ecuaciones integrodiferenciales de dos o más variables. Para resolver esta dificultad, Roothaan (15) propuso desarrollar los orbitales, en términos de unas funciones de base, siguiendo el método de expansión de Ritz. De esta manera, consigue resolver de un modo muy aproximado el problema variacional.

Este método, sin embargo, había sido utilizado anteriormente por Coulson (25) al estudiar la molécula de H_2 , y

sólo más tarde fué sistematizado por Roothaan (15) y simultáneamente por Hall (26).

b. Descripción

En este método, los orbitales moleculares serán combinación de unas funciones de base:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p c_{pi}$$

estas funciones de base deberán de ser de cuadrado sumable, y cumplir las mismas condiciones de contorno y de simetría. Para evitar la dependencia lineal de los orbitales el número de las funciones de base m será mayor o igual al número n de los orbitales. Se eligen usualmente normalizados, por sencillez, ortogonalizando a posteriori:

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq}$$

introduciendo la siguiente notación matricial:

$$\begin{aligned} \chi &= (\chi_1 \ \chi_2 \ \dots \ \chi_m) \\ \bar{\phi} &= (\phi_1 \ \phi_2 \ \dots \ \phi_n) \\ C &= \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,n} \\ & \\ c_{m,1} & c_{m,n} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

siendo \mathbb{C}_i un vector columna de la matriz \mathbb{C} ; se puede escribir las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\phi_i &= \chi \mathbb{C}_i \\ \Phi &= \chi \mathbb{C}\end{aligned}$$

La condición de ortonormalidad entre orbitales se escribe ahora:

$$\langle \phi_p^i | \phi_q^i \rangle = \sum_k^m \sum_l^n C_{pk}^* \langle \chi_k^i | \chi_l^i \rangle C_{lq} = \mathbb{C}_p^* \mathbb{S} \mathbb{C}_q = \delta_{pq} \quad \{46\}$$

Llamemos M_{pq} al elemento de la matriz M que representa al operador monoelectrónico M en la base χ :

$$M_{pq} = \langle \chi_p | M | \chi_q \rangle$$

si el operador es hermítico lo será la matriz M formada por esos elementos M_{pq} .

Vamos a expresar ahora la energía en función de estas matrices:

$$\begin{aligned}\langle \phi_p^i | H_i^0 | \phi_p^i \rangle &= \mathbb{C}_p^* H \mathbb{C}_p \\ \langle \phi_p^i | J_i^q | \phi_p^i \rangle &= \mathbb{C}_p^* J^q \mathbb{C}_p \\ \langle \phi_p^i | K_i^q | \phi_p^i \rangle &= \mathbb{C}_p^* K^q \mathbb{C}_p \\ E &= \sum_p^n \left[2 \mathbb{C}_p^* H \mathbb{C}_p + \sum_q^n \mathbb{C}_p^* (2 J^q - K^q) \mathbb{C}_p \right] \quad \{47\}\end{aligned}$$

El problema variacional de esta función {47} con las condiciones isoperimétricas {46} se abordará igual que en el caso de Hartree-Fock construyendo una E' donde aparecieran unas constantes indeterminadas multiplicadoras de Lagrange; la variación de ϕ_p^i vendrá dada ahora por δC_p y la variación de E' será:

$$\delta E' = 4 \sum_p^{n/2} \delta C_p^* \left\{ \left[H + \sum_q^{n/2} (2 J^q - K^q) \right] C_p - \sum_q^{n/2} C_q \epsilon_{pq} \right\}$$

para que sea nula para cualquier δC_p^* se tendrá:

$$\left[H + \sum_q^{n/2} (2 J^q - K^q) \right] C_p = \sum_q^{n/2} C_q \epsilon_{pq} \quad \{48\}$$

que se puede poner como:

$$F C_p = \sum_q^{n/2} C_q \epsilon_{pq}$$

Por ser ϵ una matriz hermítica podemos hacer un cambio de base que la diagonaliza, y expresar F en función de esa nueva base quedando:

$$F C_p = \epsilon_p \sum_q C_q \quad \{49\}$$

que puede ponerse en la forma:

$$(F - \epsilon \epsilon) C = 0 \quad \{50\}$$

que para tener una solución distinta de la trivial tendrá que ser

$$|F - \xi S| = 0 \quad \{51\}$$

Lo que nos dará m raíces valores de ξ a los que corresponden m vectores, siendo los n primeros los vectores ocupados y los siguientes los virtuales. Es interesante decir que $m > \frac{n}{2}$ pues al no cumplirse, no hay proceso iterativo ya que no hay modificación de la matriz F.

Dado que la expansión es limitada, este método es una aproximación dentro del esquema Hartree-Fock, y tendrá gran importancia las funciones de base elegidas.

c. Formas de resolver el método de expansión

El procedimiento seguido para resolver este método de expansión es similar al procedimiento iterativo del método de Hartree-Fock. Existen sin embargo tres formas diferentes de considerar el ciclo iterativo.

La mayor parte de los cálculos en sistemas atómicos y moleculares están hechos con el esquema de Roothaan; en éste se parte de los coeficientes de los orbitales moleculares de

partida; a partir de ellos construimos el operador F , el paso siguiente será construir la matriz que representa a F en las funciones de base y ya como último paso diagonalizar la matriz, obteniendo unos nuevos orbitales moleculares dados en este caso por los coeficientes; esto se puede visualizar en el esquema siguiente:

$$\{C_{nk}\} \longrightarrow F \longrightarrow \{F_{nv}\} \longrightarrow \{C_{nk}\} \quad \{52\}$$

Si escribimos la matriz densidad de Fock-Dirac en el método de expansión queda:

$$\begin{aligned} \rho(\tau_i', \tau_j) &= \sum_{k=1}^n \phi_k(\tau_i') \phi_k^*(\tau_j) = \sum_{k=1}^n \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{rk} C_{sk}^* \chi_r(\tau_i') \chi_s^*(\tau_j) = \\ &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m R_{rs} \chi_r(\tau_i') \chi_s^*(\tau_j) \end{aligned}$$

Esta matriz R se conoce con el nombre de matriz de orden de carga y orden de enlace:

$$R = C C^T \quad \{53\}$$

Llamando S a la matriz formada por los recubrimientos entre las funciones de base, es decir

$$S_{pq} = \int \chi_p(\tau_i) \chi_p^*(\tau_i) d\tau_i$$

se deduce de las propiedades del operador densidad monoeléctronico ρ

$$\begin{aligned}\rho^2 &= \rho \\ \rho^+ &= \rho \\ \text{Tr}(\rho) &= N\end{aligned}\tag{54}$$

que la matriz R cumple las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned}R \mathcal{S} R &= R \\ R^+ &= R \\ \text{Tr}(\mathcal{S} R) &= N\end{aligned}\tag{55}$$

Después de haber elegido las funciones de base $\{\chi_p\}$ los elementos de matriz, de la matriz densidad de primer orden se hallan gracias a R ; es pues en este caso la magnitud fundamental del método de expansión del modelo de Hartree-Fock.

Gracias a esta matriz R los elementos de matriz del operador de Hartree-Fock, serán

$$\begin{aligned}F_{nv} &= \int \chi_n^{1*} H_1 \chi_v^1 dx_1 + \\ &+ \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m R_{pq} \iint \frac{\chi_n^1 \chi_v^1 \chi_p^2 \chi_q^2 - \chi_n^1 \chi_q^1 \chi_p^2 \chi_v^2}{r_{12}}\end{aligned}\tag{56}$$

Lowdin (17) propone entonces el siguiente ciclo iterativo para el método de expansión

$$\begin{array}{ccccccc} \mathbb{R} & \longrightarrow & F & \longrightarrow & \{F_{nv}\} & \longrightarrow & \{C_{nk}\} \longrightarrow \mathbb{R} \\ & & & & & & \uparrow \\ & & & & & & \text{[loop back to } \mathbb{R} \text{]} \end{array} \quad (57)$$

donde los coeficientes $\{C_{nk}\}$ se usan solo para hallar \mathbb{R}

Algo más tarde Mac Weeny (27) propone un ciclo iterativo aún más sencillo, donde se evita totalmente el calculo de los coeficientes $\{C_{nk}\}$

$$\begin{array}{ccccccc} \mathbb{R} & \longrightarrow & F & \longrightarrow & \{F_{nv}\} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ & & & & & & \uparrow \\ & & & & & & \text{[loop back to } \mathbb{R} \text{]} \end{array} \quad (58)$$

2. Teorema de Brillouin en el Método de Expansión

El Teorema de Brillouin es igualmente valido cuando se desarrollan los orbitales en una base finita {28} . Una demostración puede verse por ejemplo en {29} .

Si desarrollamos los orbitales autoconsistentes con ayuda del espacio complementario:

$$\phi'_p = \phi_p + \sum_{t=n+1}^m C_{pt} \phi_t$$

La función de onda modificada al introducirlos queda:

$$\Psi' = \Psi + \sum_{p=1}^n \sum_{t=n+1}^m C_{pt} \Psi^{p,t} + \text{términos de orden superior}$$

donde $\Psi^{p,t}$ es un determinante de Slater donde se ha sustituido un orbital ocupado por un orbital virtual. En esta expresión la normalización se conserva si despreciamos los términos de segundo grado en $C_{p,t}$ ya que Ψ y $\Psi^{p,t}$ son ortogonales. La Energía total valdrá entonces:

$$E' = E + 2 \sum_{p=1}^n \sum_{t=n+1}^m C_{p,t} \langle \Psi | H | \Psi^{p,t} \rangle + \dots$$

La variación de la energía de primer orden con respecto a los orbitales se puede escribir:

$$\frac{\partial E'}{\partial C_{p,t}} = 0 = 2 \langle \Psi | H | \Psi^{p,t} \rangle + \sum_{q,v} C_{q,v} \langle \Psi | H | \Psi^{q,v} \rangle + \dots$$

Y como en la autoconsistencia $\phi'_p = \phi_p$ es decir $C_{p,t} = 0$ y la $\frac{\partial E'}{\partial C_{p,t}} = 0$, entonces obtenemos una expresión idéntica a la {41} ,

$$\langle \Psi | H | \Psi^{p,t} \rangle = 0$$

es decir no existe elemento de matriz entre el estado fundamental y un estado monoexcitado cuando los orbitales son autoconsistentes.

3. Método de Expansión basado en el Teorema de Brillouin

Lefebvre (30) propone un procedimiento para el modelo de Hartree-Fock capa cerrada dentro del método de expansión basado en el Teorema de Brillouin.

Empieza por considerar unas funciones de base $\chi_1, \dots, \chi_n, \dots, \chi_m, \dots$ y m orbitales ϕ_i contruídos como combinaciones de estas funciones de base, bastante próximos a los orbitales autoconsistentes de tal forma que si llamamos ϕ_i^S al orbital i autoconsistente se puede expresar:

$$\phi_i^S = \phi_i + \sum_{k=n+1}^m C_{ik} \phi_k \quad \{59\}$$

con $C_{ik} = -C_{ki}$ para conservar la ortogonalidad al despreciar como pequeños las potencias sucesivas de C_{ik} .

Introduciendo estos orbitales en el determinante de Slater queda una función del tipo de Interacción de Configuraciones

$$\psi_0^s = \psi_0 + \sqrt{2} \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^m C_{jl} \psi_1^{j,l} + \text{términos de orden superior en } C_{ik}$$

{60}

Si ahora desarrollamos también las funciones de onda que resultan de sustituir un orbital ocupado por un orbital virtual k , $\psi_1^{i,k}$ para encontrar la $\psi_{1,s}^{i,k}$ queda

$$\psi_{1,s}^{i,k} = \psi_1^{i,k} - \sqrt{2} C_{ik} \psi_0 + \sum_{r=1}^n \sum_{s=n+1}^m n_{rs} \psi^{(i,k;r,s)} + \dots$$

donde $\psi^{(i,k;r,s)}$ representa una configuración biexcitada y n_{rs} unos coeficientes relacionados linealmente con los C_{ik} .

Aplicando ahora el Teorema de Brillouin en el caso de que los orbitales sean obtenidos por el método de expansión y con esta nueva notación

$$\langle \psi_0^s | H | \psi_{1,s}^{i,k} \rangle = 0$$

Teniendo en cuenta todas las posibles monoexcitaciones entre los i niveles ocupados, siendo $1 \leq i \leq n$, y los k posibles niveles virtuales obtenemos, después de algunas simplificaciones un sistema de $n(m-n)$ ecuaciones de la forma general

$$\begin{aligned}
 0 = & \sqrt{2} \epsilon_{ik} + \sqrt{2} C_{ik} (E_1^{i,k} - E_0) + \\
 & + \sqrt{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq 1}} C_{jl} \int \psi_1^{i,k} H \psi_1^{j,l} d\tau + \\
 & + \sum_{r,s} n_{r,s} \int \psi_0 H \psi_1^{(i,k;r,s)} d\tau
 \end{aligned}$$

que en principio, nos darian los coeficientes C_{ik} para hallar luego los orbitales ϕ_i^s .

Las reglas de Slater para el calculo de elementos de matriz entre determinantes nos permiten predecir que los elementos entre el estado fundamental y una biexcitación son pequeños. Por otra parte teniendo en cuenta que los $n_{r,s}$ son muy pequeños, entonces los términos de $\psi_1^{(i,k;r,s)}$ originados por una biexcitación podrán despreciarse.

El sistema de ecuaciones quedara entonces:

$$0 = \epsilon_{ik} + C_{ik} (E_1^{i,k} - E_0) + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq 1}} C_{ij} \int \psi_1^{i,k} H \psi_1^{j,l} d\tau$$

obteniendo de el unos orbitales ϕ_i corregidos; el calculo

se repite hasta llegar a la autoconsistencia.

4. Método de Expansión para capa abierta.

Roothaan en el artículo (20) anteriormente citado hace un estudio también para funciones de capa abierta, desarrollando los orbitales como combinaciones lineales de unas funciones de base; quedando ecuaciones analogas a las (45).

Fraga y Birss (31) construyen también en la aproximación del método de expansión, su teoría general del campo autoconsistente obteniendo las ecuaciones de pseudoautovalores por medio de un operador general de acoplamiento.

Otro método utilizado en capa abierta es el de Lefebvre (32) en él se hace también un desarrollo del tipo de Interacción de Configuraciones para la función de onda; en el que aparecen la función con los orbitales de partida, funciones donde se sustituye un orbital doblemente ocupado por uno simplemente ocupado y otras funciones monoexcitadas donde la monoexcitación es para orbitales doblemente ocupados y otras para orbitales simplemente ocupados. Los coeficientes se calculan gracias a tres tipos de relaciones que juegan el papel que el Teorema de Brillouin para capa cerrada.

E) CONDICIONES DE SUFICIENCIA PARA EL METODO HARTREE-FOCK

Thoules llama condición de estabilidad a un criterio para comprobar si la solución de un problema variacional corresponde a un mínimo absoluto de la energía (33). Se entiende como mínimo absoluto un mínimo frente a cualquier variación.

Hemos visto que las condiciones que deben de verificar los orbitales para que la energía total sea mínima son las ecuaciones de Hartree-Fock; estas ecuaciones sin embargo no son suficientes para que dicha energía sea un mínimo absoluto.

Existen varios criterios de estabilidad. El criterio de W. H. Adams se basa en el hecho de que la variación de segundo orden de la energía total debe ser positiva frente a cualquier variación. Expresa la matriz densidad monoelectrónica del sistema como un desarrollo con un parámetro λ que define el orden de variación. Al introducir esta expresión en la energía hasta el primer orden y hasta el segundo orden, obtiene dos valores

$$E^{(1)} = \left(\partial E / \partial \lambda \right) \lambda = 0$$

$$E^{(2)} = 1/2 \left(\partial^2 E / \partial \lambda^2 \right) \lambda = 0$$

para que E sea estacionario debe ser $E^{(1)} = 0$ lo que es equivalente a las ecuaciones de Hartree-Fock, y para que sea un mínimo absoluto $E^{(2)} > 0$ para cualquier variación arbitraria.

Uno de los casos en los que Adams ilustra esta teoría es para estudiar la estabilidad del RHF frente al UHF en la molécula de LiH encontrando que el RHF es estable frente al UHF hasta una distancia un poco mayor que 4 unidades atómicas, pues $E^{(2)}$ toma valores positivos hasta ese punto.

Aunque el criterio de Adams es un buen criterio, dada la no linealidad de las ecuaciones de Hartree-Fock, puede haber más de una función que conduzca a un mínimo absoluto de la energía; sin embargo, es indudable que dicho criterio sirve como herramienta para investigar esta ecuación (34).

Otro autor que ha estudiado el problema de la estabilidad ha sido C. A. Coulson (35). Al estudiar el estado fundamental ls del átomo de Helio, en las aproximaciones de capas completas y capas desdobladas, señala que al ser el modelo de capas completas un caso particular del de capas desdobladas, este último debe de conducir a una mejor energía. Este resultado, sin embargo, no dice si la aproximación de capas completas conduce a un punto de silla o a un mínimo local.

El criterio que utiliza es estudiar el signo del incremento de la Energía cuando hace una variación en los orbitales; encuentra que la solución RHF es un punto de silla frente a la solución de capa desdoblada.

Esto se podría generalizar al estudiar una función de onda más complicada RHF y con una capa desdoblada. El siguiente paso sería con muchas capas desdobladas pero dentro de un hiperespacio.

CAPITULO II

CAPITULO II

A) ENERGIA DE CORRELACION

1. Introducción

La idea básica del modelo de partículas independientes, consiste en que cada partícula se mueve independientemente de todas las demás; y viene descrita por un spin-orbital $\phi_i(x_i)$ cuya forma depende solamente del movimiento medio de las demás partículas.

La función de onda correspondiente no tiene en cuenta correctamente, el movimiento real de los electrones; que se evitan los unos a los otros mientras que son atraídos por los núcleos. Para hacer una teoría más perfecta aplicable a muchas partículas, había que tener en cuenta esa "correlación" entre los movimientos individuales de los electrones.

Se conoce normalmente como "Correlación Electrónica" el hecho de considerar con más detalle los movimientos electrónicos.

Las razones por las que interesa tener en cuenta la

correlación electrónica son múltiples. A grandes trazos podemos ver que cuando calculamos con el método Hartree-Fock la energía de varios sistemas atómicos y moleculares la diferencia entre la energía calculada y el valor experimental es en general del uno por ciento. Sin embargo lo que interesa generalmente no son los valores de energías totales sino las diferencias de energía que muchas veces son también del mismo orden es decir del uno por ciento. Así pequeños errores absolutos en las energías pueden conducirnos fácilmente a grandes errores en sus diferencias.

Aunque la diferencia entre la energía Hartree-Fock y la experimental sea pequeña, la variación de la función de onda es mucho mayor; por lo tanto hay varias magnitudes físicas que, calculadas dentro del modelo Hartree-Fock; pueden estar en gran desacuerdo con los valores experimentales.

2. Tipos de correlación

En el caso de un átomo la correlación electrónica puede ser vista como una suma de tres tipos de correlación (4):

- a) Correlación de Carga que tiene en cuenta el efec-

to de apantallamiento de un electrón interno sobre los demás; este tipo de correlación está introducida ya, en principio, en los modelos de Hartree y Hartree-Fock.

b) Correlación radial (in-out) tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas esféricas, mientras que una se acerca al núcleo, la otra se alejará.

c) Correlación angular tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas contenidas en un ángulo sólido infinitesimal mientras que una se encuentra a un lado del núcleo, la otra se encontrará al lado opuesto.

En el caso de la molécula de Hidrógeno se puede también clasificar la correlación en tres tipos si nos olvidamos de la correlación de carga.

a) Correlación radial (in-out) tiene en cuenta la repulsión entre dos distribuciones electrónicas elipsoidales, mientras que una se acerca a los núcleos la otra, se aleja.

b) Correlación angular tiene en cuenta la repulsión entre dos distribuciones electrónicas contenidas en un ángulo sólido infinitesimal mientras que una se encuentra a un lado

de la molécula, la otra estará en el otro.

c) Correlación izquierda-derecha tiene en cuenta la tendencia a estar cada electrón asociado a un núcleo diferente.

Esta forma de clasificar los efectos de correlación se debe principalmente a la forma más habitual de introducirlos que es el método de Interacción de Configuraciones. Los efectos (in-out) son los que se clasifican con la representación simétrica, los efectos izquierda-derecha de acuerdo con la clasificación antisimétrica y los efectos de correlación angular de acuerdo con las restantes clasificaciones del grupo de simetría de la molécula (36).

La variación de los efectos de correlación al variar la distancia nuclear también son diferentes, mientras la (in-out) decrece con la distancia, la izquierda-derecha aumenta habiendo un mínimo en la curva de energía de correlación frente a la distancia internuclear.

Finalmente en los sistemas polieletrónicos se distinguen también dos clases de correlaciones:

a) La correlación "intrashell" o de pares, que es

la que tiene lugar entre los electrones que en la aproximación Hartree-Fock vienen descritos por el mismo orbital.

b) La correlación "intershell" entre todos los demás electrones.

3. Hueco de Coulomb y hueco de Fermi.

Hemos visto en el capítulo primero, que la principal dificultad para resolver la ecuación de Schrodinger {11} para un sistema polieletrónico es el término de interacción bielectrónica e^2/r_{ij} . Este término tenderá a infinito cuando r_{ij} tiende a cero lo que nos dice que es imposible energéticamente que dos electrones coincidan en el espacio. Este hecho va a implicar que la densidad de probabilidad bielectrónica $\Gamma(\tau_1, \tau_2 | \tau_1, \tau_2)$ debe ser nula cuando las coordenadas diagonales de la matriz densidad de segundo orden se llamen también función de densidad de correlación.

Debido al potencial coulombiano e^2/r_{ij} , cada electrón está rodeado por un hueco con respecto a los demás electrones (del mismo o de diferente spin) llamado hueco de Coulomb.

La tendencia de repulsión entre electrones con el

mismo spin, se conoce normalmente como correlación de spin o efecto de correlación de cambio; se dice que esa tendencia crea un hueco de un electrón frente a los demás del mismo spin. Dicho hueco se llama hueco de Fermi.

4. Error de Correlación en los modelos de Hartree y Hartree-Fock.

En el modelo de Hartree hemos sustituido el operador bielectrónico por una suma de operadores monoelectrónicos; esta aproximación equivale físicamente a no tener en cuenta el efecto del hueco de Coulomb alrededor de cada electrón.

En el modelo de Hartree-Fock, aunque se hace una sustitución del mismo tipo, al imponer que la función de onda sea antisimétrica, se introduce una cierta correlación entre los movimientos de los electrones con el mismo spin. Dado que las matrices densidad construidas con funciones antisimétricas, serán antisimétricas en los dos conjuntos de índices, se verificará en particular para las matrices densidad de segundo orden que

$$\Gamma(\tau_1, \tau_2 | \tau_1, \tau_2) = 0$$

$$\text{para } \tau_1 = \tau_2 \Leftrightarrow \begin{cases} r_1 = r_2 \\ s_1 = s_2 \end{cases}$$

Vemos pues que las funciones de onda antisimétricas toman en cuenta parte de la correlación de cambio. Existe pues un error de correlación, en el método de Hartree-Fock, pequeño debido a la correlación entre electrones con spines antiparalelos.

5. Definición de Energía de Correlación.

El error de correlación se puede definir con respecto al modelo de Hartree, pero normalmente se define con respecto a la aproximación de Hartree-Fock con capas cerradas, podemos esperar que sea grande pues forzamos a que pares de electrones con spines antiparalelos estén descritos por el mismo orbital.

Siguiendo a Lowdin (37) podemos hacer una definición formal de la Energía de Correlación. Si expresamos la función de onda Ψ solución de {11}, como una suma de una función de onda Ψ_{HF} solución del método de Hartree-Fock y otra función que llamamos Ψ_{corr} . función de onda de correlación,

$$\Psi = \Psi_{\text{HF}} + \Psi_{\text{corr}}.$$

Las matrices densidad de cualquier orden Γ quedarán:

$$\Gamma = \Gamma_{HF} + \Gamma_{corr.}$$

donde $\Gamma_{corr.}$ contiene términos que resultan de integrar $\Psi_{corr.} \Psi_{HF}$ y $\Psi_{corr.} \Psi_{corr.}$ esta Γ_{corr} poseerá una traza nula debido a la normalización de las funciones de onda.

La expresión de la energía quedará entonces:

$$E = E_{HF} + E_{corr.}$$

donde $E_{corr.}$ es la energía de correlación, que gracias a la siguiente expresión

$$\gamma_{corr.}(\tau_1' | \tau_1) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma_{corr.}(\tau_1', \tau_2 | \tau_1, \tau_2) d\tau_2$$

sustituyéndola en la expresión de la Energía y usando (40 bis) obtenemos para la energía de correlación

$$E_{corr.} = \int \left\{ \frac{2}{N-1} \left(\frac{p_1^2}{2m} - e^2 \int \frac{z_g}{r_{lg}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right\}$$

$$\Gamma_{corr.}(\tau_1', \tau_2 | \tau_1, \tau_2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad \{61\}$$

En esta expresión de la energía de correlación, existe una parte que podríamos llamar energía cinética de correlación y otra que sería la energía potencial de correlación.

Dado que en el método de Hartree-Fock se cumple el Teorema del Virial (37) quedarán relacionadas la $T_{\text{corr.}}$ energía cinética de correlación y la $V_{\text{corr.}}$ energía potencial de correlación por

$$T_{\text{corr.}} = - \frac{1}{2} V_{\text{corr.}} = - E_{\text{corr.}}$$

Como la energía de Hartree-Fock es siempre mayor que la energía "Exacta" es decir la energía que nos da la ecuación {11} ; la energía de correlación es siempre negativa; la energía cinética de correlación será entonces positiva lo que nos dice que la energía cinética del modelo Hartree-Fock es demasiado baja pues no tiene en cuenta, la complicación que aparece en el movimiento de los electrones, por su tendencia a evitarse y la energía potencial será negativa, lo cual es sobre todo por haber obligado a las parejas de electrones con diferente spin a estar descritos por el mismo orbital; lo que hace que la energía potencial del modelo Hartree-Fock sea demasiado alta.

La energía de correlación es pues la diferencia entre la energía "exacta" y la energía Hartree-Fock; de forma más precisa nos dice Löwdin que:

"La energía de correlación para un cierto estado con un Hamiltoniano especificado es la diferencia entre el autovalor exacto del Hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación Hartree-Fock para ese estado".

Esta energía "exacta" no coincidiría desde luego con la energía experimental pues para llegar a la ecuación {11} hemos despreciado a) La correlación relativista, b) Varios tipos de interacciones de tipo magnético, c) El movimiento de los núcleos.

Esta energía "exacta" que utilizamos para hallar la energía de correlación según la expresión:

$$E_{\text{corr.}} = E_{\text{"exacta"}} - E_{\text{HF}} \quad \{62\}$$

se calcula por métodos semiempíricos. Se calcula primero la energía experimental por suma de sucesivos potenciales de ionización de los átomos y sus iones y se añaden correcciones teóricas para los movimientos de los núcleos, para las interacciones y para los efectos relativistas, estos últimos se suelen estimar a posteriori por teoría de perturbaciones, utili-

zando la función de onda de Hartree-Fock para el problema considerado.

Salvo para átomos ligeros, es apreciable la corrección relativista frente al error de correlación no relativista, siendo según muestra Fróman(38) del mismo orden para átomos con $Z = 13$.

6. Métodos que introducen Correlación Electrónica.

Las primeras investigaciones sobre la correlación de Coulomb fueron hechas por Hylleraas en dos trabajos de 1928 (39) y 1929 (40); en ellos estudia el átomo de Helio e introduce en el primero el Método de Interacción de Configuraciones, y en el segundo el de Funciones de onda correladas y el DODS (different orbital for different spin) hoy también conocido como Método de Capa Desdoblada.

A partir de estos trabajos han surgido gran cantidad de métodos que tienen en cuenta parte al menos de correlación, una recopilación de los primeros trabajos hechos dentro del campo de la Correlación Electrónica hasta 1959 esta hecho por Hiroyuki Yoshizumi (41).

Además de estos tres métodos que fueron desarrollados hasta hoy con gran cantidad de variantes, existen otros modelos que introducen correlación electrónica como el modelo del Plasma que es aplicable sobre todo para sistemas con electrones de alta movilidad, ha sido principalmente construido para estudiar metales pero se puede aplicar a otros sistemas multi-electrónicos; Lowdin (37) muestra la relación entre este método y el método que usa factor de correlación.

Otro modelo muy usado es el de orbitales localizados, modelo que esta en gran relación con las ideas químicas, que junto a los otros tres introducidos por Hylleraas describiremos con más detalle en los capítulos dos y tres.

Hace pocos años nuevos métodos han sido desarrollados para estudiar el problema de N-electrones entre ellos tenemos la teoría multieletrónica de Sinanoğlu (42), (43), (44) donde muestra que la energía de correlación del estado fundamental de los átomos viene dado fundamentalmente por la suma de correlaciones de pares, cada una de ellas calculable como solución de un problema bielectrónico, aunque ahora cada electrón se mueve en el campo Hartree-Fock del sistema total de partículas.

Análisis de la energía de correlación de pares ha sido llevada a cabo por Allen. Clementi y Cladney (45) hallan que la energía de correlación es casi aditiva en las correlaciones inter e intrapares; con la mayor contribución de la correlación obtenida a partir de electrones que vienen descritos por el mismo orbital. La energía de correlación obtenida a partir del orbital 1s es prácticamente independiente del número atómico y es alrededor de 1,2 e.V. por par de electrones, la contribución a la energía de correlación para un par de electrones descritos por un orbital 2s es una función lineal del número atómico siendo 1,63 e. V. para $Z = 6$ y 3,51 e. V. para $Z = 10$; para pares de electrones descritos por un orbital 2p, la energía de correlación es prácticamente independiente de Z y vale 1,7 e. V.. Concluyen los autores que aproximadamente el 80% de la energía de correlación se toma en cuenta si solo se toman en cuenta las energías de correlación entre pares de electrones que vienen descritos por el mismo orbital.

Cuando Sinanoğlu desarrolla la teoría en forma más general para que la función de onda para N -electrones sea la función de onda exacta, introduce un número finito de términos de correlación que toma en cuenta más de dos partículas.

Otra forma de introducir correlación es con la teoría de Perturbaciones desarrollada por Brueckner (46) y Goldstone (47); las primeras aplicaciones de esta teoría a muchos fermiones ha sido en el estudio de la estructura nuclear aunque también se pueden aplicar a sistemas atómicos para obtener correcciones a las funciones de onda y a la energía.

B) INTERACCION DE CONFIGURACIONES

1. Teorema Básico del Método de Interacción de Configuraciones

Se sabe que dado un conjunto completo de funciones monoeléctricas $\{ \phi_k(\tau) \}$, toda función $\psi(\tau)$ se puede expresar como combinación lineal de ellas:

$$\psi(\tau) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \phi_k(\tau)$$

Consideremos una función de dos partículas $\psi(\tau_1, \tau_2)$. Si tomamos a τ_2 como parámetro fijo, podemos expresar $\psi(\tau_1, \tau_2)$ como combinación lineal de $\phi_k(\tau_1)$ con unos coeficientes $C_k(\tau_2)$ que son funciones de τ_2 y que a su vez se pueden desarrollar, como combinaciones lineales $\phi_l(\tau_2)$, es decir:

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k(\tau_2) \phi_k(\tau_1) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} C_{k:l} \phi_k(\tau_1) \phi_l(\tau_2)$$

Generalizando para una función que depende de las coordenadas de N electrones, quedará

$$\psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1 k_2 \dots k_N} \phi_{k_1}(\tau_1) \phi_{k_2}(\tau_2) \dots \phi_{k_N}(\tau_N)$$

Si esta función $\psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$ es antisimétrica y le aplicamos a ambos lados de la igualdad el operador

$$(N!)^{-1} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} P(\sigma) \sigma$$

siendo σ una sustitución del grupo simétrico \mathfrak{S}_N quedaría

$$\psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = (N!)^{-1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1 \dots k_N} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} P(\sigma)$$

$$\sigma \left[\phi_{k_1}(\tau_1) \dots \phi_{k_N}(\tau_N) \right] = (N!)^{-1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1 \dots k_N}$$

$$|\phi_{k_1}(\tau_1) \dots \phi_{k_N}(\tau_N)| = \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{\substack{k_2=2 \\ k_2 > k_1}}^{\infty} \dots \sum_{\substack{k_N=N \\ k_N > k_{N-1}}}^{\infty} C_{k_1 \dots k_N}$$

$$|\phi_{k_1}(\tau_1) \dots \phi_{k_N}(\tau_N)| \quad \{63\}$$

donde $|\phi_{k_1} \dots \phi_{k_N}|$ es el determinante de Slater no normalizado, constituido por las funciones.

Esta ultima expresión {63} es precisamente la forma analítica del teorema básico del método de Interacción de Configuraciones; que siguiendo a Löwdin (37) se puede expresar como:

"Cualquier función de onda normalizable antisimétrica puede ser expresada como la suma de una serie de determinantes de Slater construidos a partir de un conjunto básico completo de funciones monoelectrónicas"

2. Método de Cálculo

Se llama configuración ordenada K a una selección cualquiera de N funciones $\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \dots, \phi_{k_N}$ con $k_1 < k_2 < \dots < k_N$

Si llamamos $\psi_K(\tau_1, \dots, \tau_N)$ a la función

$$\psi_K(\tau_1, \dots, \tau_N) = (N!)^{-1/2} |\phi_{k_1} \dots \phi_{k_N}|$$

que es el determinante de Slater normalizado que representa a la configuración K ; y llamando C_K a:

$$C_K = (N!)^{1/2} C_{k_1, k_2, \dots, k_N}$$

La ecuación {63} se podrá expresar como

$$\Psi = \sum_K C_K \psi_K(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad \{64\}$$

Los coeficientes C_K se pueden determinar utilizando el principio variacional quedando un sistema infinito de ecuaciones lineales y homogéneas:

$$\sum_L (H_{KL} - E \delta_{KL}) C_L = 0 \quad \{65\}$$

donde

$$H_{KL} = \int \psi_K^* H \psi_L d\tau_1 \dots d\tau_N$$

son los elementos de matriz del hamiltoniano con respecto a los determinantes de Slater.

Para que el sistema {65} tenga más soluciones que la trivial, la matriz de los coeficientes debe ser singular es decir:

$$| H_{KL} - E \delta_{KL} | = 0 \quad \{66\}$$

La dificultad de aplicar este método a pesar de su sencillez teórica es enorme, pues la matriz que aparece en la ecuación {66} sería de dimensiones (∞, ∞) .

En la práctica lo que se hace es truncar la base a M , siendo $M > N$; aunque a pesar de esto el número de configuraciones posibles será $\binom{M}{N}$ con lo que tendremos que calcular

$$\frac{\left[\binom{M}{N} + 1 \right] \binom{M}{N}}{2} = \frac{1}{2} \binom{M}{N}^2 + \frac{1}{2} \binom{M}{N}$$

elementos H_{KL} de matriz y diagonalizar una matriz de dimensiones $\left(\binom{M}{N}, \binom{M}{N} \right)$

Por todo esto es importante que M sea tan pequeño como se pueda, esto dependerá lógicamente de lo convergente que sea la expansión en configuraciones cuando utilizamos un conjunto completo sin relación física con el problema de expansión, la convergencia va a ser muy lenta, veremos en el párrafo siguiente dos conjuntos, el conjunto de funciones Hartree-Fock ocupadas y virtuales y el conjunto de spin-orbitales naturales que aligeran bastante los cálculos.

Cuando el sistema tiene algunas propiedades de simetría, también existe una simplificación de los cálculos; pues si tomamos unas funciones polielectrónicas que sean funciones propias de esos operadores de simetría, con el hamiltoniano, no existirán elementos de matriz entre funciones de simetría diferentes.

3. Bases privilegiadas

a. Funciones Hartree-Fock

Si tomamos como funciones de base para construir los determinantes de Slater los orbitales Hartree-Fock, ocupados y virtuales, los elementos de matriz se simplifican considerablemente.

Gracias al Teorema de Brillouin, los elementos de matriz entre la configuración fundamental (configuración formada al asociar los electrones a los niveles más bajos) y las monoexcitaciones son nulas.

Los elementos de matriz entre la configuración fundamental y las biexcitaciones valdrán:

$$\int \psi_H \psi(i, k; j, l) = \int \phi_i^{*1} \phi_j^{*2} \frac{e^2}{r_{12}} \phi_k^1 \phi_l^2 d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$- \int \phi_i^{*1} \phi_j^{*2} \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l^1 \phi_k^2 d\tau_1 d\tau_2$$

Los elementos de matriz entre la configuración fundamental y las triexcitaciones y siguientes serán nulas en virtud de las reglas de Slater.

Los demás elementos de matriz entre las configuraciones excitadas también se simplifican gracias a las reglas de Slater anulándose muchos. Esta es la explicación de que existen muchos cálculos de Interacción de Configuraciones a posteriori de un cálculo de Hartree-Fock con el método de expansión.

b. Spin-orbitales naturales

Los spin-orbitales naturales son por definición los que diagonalizan la matriz densidad de primer orden (48).

Partiendo de la expresión {64} se ve que la matriz den-

sidad de primer orden cuando las funciones monoelectrónicas arbitrarias son $\phi_k(\tau)$:

$$\gamma(\tau_1' | \tau_1) = \sum_k \sum_l \phi_k^*(\tau_1') \phi_l(\tau_1) \gamma_{lk} \quad \{67\}$$

donde γ_{lk} son los elementos de una matriz hermítica siendo los elementos diagonales:

$$\gamma_{kk} = \sum_{\tau_1'}^{(k)} |c_{\tau_1'}|^2 \quad \{68\}$$

en esta expresión la suma se hace sobre todas las configuraciones τ_1' que contienen el índice específico k del orbital. Estos elementos se interpretan como número de ocupación puesto que ellos representan el número medio de partículas en cada spin-orbital.

Debido a la condición de normalización de la función

{64}

$$\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = 1$$

se verifica la desigualdad:

$$0 \leq \gamma_{kk} \leq 1$$

Nos dice Löwdin que existe una forma de aproximarse al modelo de Hartree-Fock, introduciendo una base ortonormal que tiene los números de ocupación máximos.

Sea U una matriz unitaria que diagonaliza a $\{\gamma_{lk}\}$

$$U^+ \gamma U = D$$

Haciendo un cambio de base

$$\chi = \phi \chi \quad \{69\}$$

es decir

$$\chi_k = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} U_{\alpha k}$$

se obtiene al sustituir en la matriz densidad de primer orden

$$\gamma(\tau_1' | \tau_1) = \sum_k \chi_k^*(\tau_1') \chi_k(\tau_1) D_k \quad \{70\}$$

Estos coeficientes D_k que son los autovalores de la matriz γ pueden ser ordenados de forma que $D_1 \geq D_2 \geq \dots$ entonces los spin-orbitales naturales $\{\chi_k\}$ tendrán el número de ocu-

pación más alto posible. χ_1 será el orbital al que le corresponde el índice de ocupación más alto posible y será el contribuyente más importante de la función de onda total, χ_2 es el orbital de índice de ocupación más alto entre las funciones ortogonales a χ_1 ; χ_3 es el orbital de índice de ocupación más alto entre las funciones ortogonales a χ_1 y a χ_2 , y así sucesivamente.

La función de onda total queda

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_N) = (N!)^{-1/2} \sum_K A_K | \chi_{k_1} \dots \chi_{k_N} | \quad \{71\}$$

que es la expansión natural. Esta expansión posee una convergencia más rápida, es decir, truncada posee una desviación total más pequeña de la solución exacta que una función de onda construida a partir de otros cualquiera spin-orbitales.

Parece pues en principio que el uso de los spin-orbitales naturales evita al menos parcialmente dos desventajas del método de Interacción de Configuraciones usual:

a) Convergencia lenta

b) Desaparición de la representación por orbitales, aunque la descripción por orbitales naturales no es la misma que

en el modelo Hartree-Fock pues los números de ocupación no son enteros.

4. Energía de Correlación y el Método de Interacción de Configuraciones.

Gracias al método de Interacción de Configuraciones podemos también expresar la Energía de Correlación.

Si partimos de la Ecuación de Schrodinger:

$$H \psi^{IC} = E \psi^{IC}$$

y multiplicamos por la función Hartree-Fock ψ_{HF} a la izquierda en ambos miembros de la igualdad, al integrar queda

$$E = \frac{\langle \psi_{HF} | H | \psi^{IC} \rangle}{\langle \psi_{HF} | \psi^{IC} \rangle}$$

Si expresamos ahora el hamiltoniano como suma de un operador H_0 y una perturbación bielectrónica no necesariamente pequeña y expresamos la función de onda ψ^{IC} como suma de ψ_{HF} más una función ψ^{ME} que agrupa a todas las monoexcitaciones, ψ^{DE} que agrupa a todas las biexcitaciones y así sucesivamente,

queda gracias al Teorema de Brillouin y a las reglas de Slater

$$E = \frac{E_{HF} + \langle \psi_{HF} | V | \psi^{DE} \rangle}{\langle \psi_{HF} | \psi^{IC} \rangle}$$

$$\text{Como } \langle \psi_{HF} | \psi^{IC} \rangle \approx 1$$

Podemos expresar la energía de correlación como

$$E_{\text{corr.}} = \langle \psi_{HF} | V | \psi^{DE} \rangle \quad \{72\}$$

Que es una interpretación matemática de la Energía de Correlación en función de las correlaciones de pares de excitaciones; de expresiones análogas parten Nesbet y Sinanoğlu para discutir la correlación electrónica.

C) FUNCIONES DE ONDA CORRELADAS

1. Método de Funciones de Onda Correladas

Se llaman funciones de onda correladas a funciones que poseen como variable la distancia interelectrónica.

Este método fue introducido por Hylleraas en 1929 (40), al calcular el estado fundamental del átomo de Helio. La función

que él introduce es:

$$\psi(r_1, r_2) = e^{-1/2s} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_{nlm} s^l u^m t^n \quad \{73\}$$

siendo

$$s = r_1 + r_2$$

$$n = r_{12}$$

$$t = -r_1 + r_2$$

Ajusta a posteriori un factor de escala para que se cumpla el Teorema del Virial. El resultado que obtiene con una función de sólo 6 términos es muy próximo al valor experimental, superando mucho al habitual Hartree-Fock. Se ve pues que, en principio, es un buen método para estudiar los problemas de correlación.

Así como el método de Interacción de Configuraciones está basado en la expansión en conjuntos ortogonales completos, obteniendo los coeficientes gracias a la minimización de la energía. En el método de funciones de onda correladas la expansión se hace en serie de potencias.

Cálculos posteriores (49) han demostrado que una solución del tipo {73} no puede ser solución exacta de la ecuación {11}.

En 1957 Kinoshita (50) propone una serie de potencias análoga para estudiar el átomo de Helio pero con las variables siguientes:

$$s = r_1 + r_2$$

$$p = \frac{r_{12}}{r_1 + r_2} = \frac{u}{s}$$

$$q = \frac{-r_1 + r_2}{r_{12}} = \frac{t}{u}$$

quedando entonces como función de onda:

$$\psi(r_1, r_2) = e^{-1/2 s} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{lmn} s^{l-m} u^{m-n} t^n$$

que tiene potencias negativas. Kinoshita ha demostrado que esta serie si puede ser solución exacta de la ecuación {11}; como aplicación utiliza 39 términos acercándose mucho a la energía experimental; siendo superado sin embargo por Pluvinaige en 1957 (51) que introduce tres variables análogas.

Este método de Funciones Correladas ha sido también aplicado a la molécula de Hidrógeno por James and Coolidge (52) utilizando una expansión un poco más complicada en coor-

denadas elípticas; obteniendo un resultado muy bueno.

Aunque ya fué apuntado por Hylleraas en sus trabajos básicos sobre los problemas de Correlación, ha sido reiterado por muchos autores el hecho de que las funciones de onda correladas son mucho más convergentes que el método de Interacción de Configuraciones, es decir, toman en cuenta un tanto por ciento mayor de Energía de Correlación con menos términos (53).

Vemos pues que este método cuando se aplica a sistemas bieletrónicos tanto atómicos como moleculares ha tenido un notable éxito; en estos cálculos la distancias interelectrónica r_{12} se ha introducido en la función de onda como si fuese una variable independiente más; la dificultad sin embargo aparentemente insoslayable, aparece cuando con el método pretendemos abordar sistemas con muchos electrones, pues tenemos $\binom{N}{2}$ distancias interelectrónicas r_{ij} .

Un inconveniente que tiene el método, es el haber perdido la visualidad física que poseían las funciones de onda del modelo Hartree-Fock. Esto, sin embargo, se puede en parte superar gracias a métodos con factor de correlación que serán unas soluciones de compromiso entre el modelo de partículas

independientes y las funciones de onda correladas.

2. Método con Factor de Correlación

a. Descripción

En este método la función de prueba está formada por un producto de orbitales y por un factor de correlación $g(r_{ij})$ que es función de las coordenadas interelectrónicas.

El efecto del factor de correlación es hacer una función de distribución de probabilidad pequeño cuando los electrones están juntos y muy grande cuando están alejados.

Cuando se estudian los efectos de la correlación en moléculas, este factor g se elige de tal forma, que la función de onda nos lleve a una curva de energía que posea un correcto comportamiento asintótico.

Este método para introducir la correlación electrónica fué también propuesto por Hylleraas en 1929. La forma general de la función de onda será:

$$\Psi = u(r_1) u(r_2) g(r_{12}) \quad \{74\}$$

Hylleraas prueba varias formas de factor g obteniendo

mejor resultado con

$$g = 1 + \alpha r_{12}$$

que con

$$g = \exp(\alpha r_{12})$$

siendo α un parámetro que se obtendrá por minimización de la energía.

Otros autores expresan g como una serie de potencias en r_{12} .

b. Métodos Mixtos con Factor de Correlación

Se puede también construir un método de interacción de configuraciones con factor de correlación, la función de onda para un problema bieletrónico se pondría como:

$$\Psi(r_1, r_2) = g(r_{12}) \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_{kl} \phi_k(r_1) \phi_l(r_2)$$

que haciendo un cambio análogo a los spin-orbitales naturales quedaría:

$$\Psi(r_1, r_2) = g(r_{12}) \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k x_k(r_1) x_k(r_2)$$

de la cual la función de Hylleraas es el primer término de es

ta expansión. Este método es muy potente con muy pocas configuraciones.

Otro método donde se podría meter el factor de correlación sería el DODS, el cual conduce también a muy buenos resultados.

La función de onda de Hylleraas en el átomo de Helio, en este caso, sería

$$\Psi(r_1, r_2) = 1s' 1s'' g(r_{12})$$

c. Generalización a varios electrones

Este método donde la función de onda lleva dentro un factor de correlación sería fácilmente generalizable a N electrones, poniendo la función:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = g(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots) \psi(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad \{75\}$$

Un método desarrollado dentro de esta línea con un cierto factor g polieletrónico está presentado por Boys y Handy (54) y (55). La función de onda tiene la forma:

$$\Psi = \prod_{i>j} f(r_i, r_j) \mathcal{A}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) = g\psi$$

donde $f(r_i, r_j)$ es una exponencial que depende de las coordenadas r_i y r_j .

En este caso la ecuación de Schrodinger queda

$$H g \psi = E g \psi$$

que multiplicando a la izquierda por g^{-1} queda

$$g^{-1} H g \psi = H_{TC} \psi = E \psi$$

donde H_{TC} es el llamado hamiltoniano transcorrelado. Desarrollando este hamiltoniano se ve facilmente que se llega a:

$$H_{TC} = \frac{1}{2} \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_i F_i + \sum_{i \neq j} F_{ij} + \sum_{\substack{i \neq j \\ j \neq k \\ i \neq k}} F_{ijk}$$

siendo

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

$$F_{ij} = \frac{1}{2} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2 f_{ij}}{f_{ij}} - \frac{\nabla_i f_{ij} \nabla_i}{f_{ij}}$$

$$F_{ijk} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla_i f_{ij} \nabla_i f_{ik}}{f_{ij} f_{ik}}$$

estos operadores son mono, bi, tri-electrónicos respectivamente.

Al calcular

$$\langle \psi | H_{TC} | \psi \rangle$$

apareceran como máximo integrales de nueve variables que no son, sin embargo, gracias a los métodos computacionales desarrollados, demasiado complicadas.

Una mejora en la función de onda sería utilizar como ψ una suma de determinantes de Slater.

Boys y Handy aplican este método a un sistema atómico, el Neón (56) y más tarde a un sistema molecular, el Hidruro de Litio (57) obteniendo en ambos casos excelentes resultados.

En otro trabajo posterior Handy propone minimizar otra funcional en vez de la habitual de $E[\psi]$ dado que el hamiltoniano H_{TC} no es hermítico (58).

D) METODOS RELACIONADOS CON LA TEORIA DE ORBITALES LOCALI-
ZADOS

1. Introducción

El concepto de orbitales localizados ha sido introducido para explicar varios aspectos físicos en los problemas multielectrónicos (59) y (60). Lennard-Jones y Pople (61) sugieren que estos orbitales localizados pueden ser utilizados para tener en cuenta la correlación electrónica, más tarde C. Edmiston y K. Ruedenberg proponen un método interesante para calcularlos basado en un criterio de mínimo (62).

2. Método de Pares de electrones separados

Hurley, Lennard-Jones y Pople (63) proponen reemplazar cada orbital molecular doblemente ocupado por una función bielectrónica la correlación fundamental que toma en cuenta es la correlación intrapares, que es mucho mayor que la correlación interpares.

Parks y Parr (64) definen un caso de pares de electrones separados como una situación en la cual una función de onda molecular Ψ satisface las tres condiciones siguientes de

separabilidad para pares de electrones.

A) La función de onda Ψ es un producto antisimetrizado de funciones de onda antisimetrizadas de dos electrones llamados "geminales":

$$\Psi = | \psi_A \psi_B \dots \psi_M | \quad \{76\}$$

siendo ψ_A una función de onda antisimétrica de los electrones 1 y 2.

B) Los geminales están normalizados a la unidad.

C) Dos geminales distintos satisfacen a la condición de ortogonalidad fuerte:

$$\int \psi_I^* (1,2) \psi_J (1,4) d\tau_1 = 0 \quad \forall I \neq J \quad \{77\}$$

Para hallar la mejor función de pares separados para un sistema atómico o molecular se pueden seguir varios caminos; uno de ellos que tiene gran semejanza con el caso mono-electrónico, es una técnica autoconsistente donde se hallan las ecuaciones diferenciales de la forma:

$$F_I \psi_I = \sum_J E_{IJ} \psi_J \quad \{78\}$$

3. Funciones de Grupo

Este método es en cierta medida una generalización del anterior, parte del hecho de considerar en las moléculas diferentes grupos de electrones que vienen descritos cada grupo por una función de onda (65). Durante muchos años, en los cálculos que aparecen publicados, los autores se han preocupado por hallar funciones de onda para electrones Π , separando en grupos claramente distintos los electrones de una molécula.

Las funciones de onda en este caso son combinaciones lineales de funciones básicas del tipo:

$$\psi_{AaBb\dots}(1,2,\dots,N) = M \sum_p \epsilon_p P \left[\phi_{Aa}(1,\dots,N_A) \phi_{Bb}(N_{A+1}\dots N_{A+N_B}) \dots \right] \quad \{79\}$$

ϕ_{Aa} es una función de grupo para los electrones del grupo A, indicando a el estado particular de este grupo y siendo M una constante de normalización. El determinante de Slater es un caso particular de esta función donde cada grupo posee un único electrón cuyo estado está descrito por un spinorbital; se puede llamar como propone Mc Weeny (66) Funciones Producto Generalizado.

Al usar combinaciones lineales de estas funciones una variedad de estados le están permitidos a cada grupo de electrones y la función de onda total será:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \sum_{a,b,\dots} C_{a,b,\dots} \psi_{Aa,Bb,\dots}(1,2,\dots,N) \quad \{80\}$$

que es análoga a una Interacción de Configuraciones; donde (a,b,\dots) que define el estado de los grupos define una configuración.

Como cada función de grupo ϕ_{Aa} se supone normalizada además de antisimétrica, y dadas dos funciones de grupo, cumplen la condición de ortogonalidad siguiente

$$\int \phi_{Rr}^*(1,i,j,\dots) \phi_{Ss}(1,k,l,\dots) d\tau_1 = \delta_{RS} \delta_{rs} \quad \{81\}$$

se ve pues que es una generalización del Método de Pares.

Para obtener el estado fundamental de una molécula en el caso de una sola configuración, optimizamos cada función de grupo ϕ_{Rr} , de forma totalmente análoga al método de expansión autoconsistente, excepto que cada electrón en su orbital se reemplaza ahora por un grupo de electrones descrito por una función multieletrónica y la mejor función es la que minimiza la energía de cada grupo en un campo efectivo

de los otros grupos.

Las dificultades para extender este método a moléculas complicadas es grande, nos dice el propio McWeeny (65) que, además de las dificultades técnicas de evaluación de integrales, está la dificultad de elegir los grupos, salvo para sistemas con gran simetría.

4. Modelo de Loges

El concepto de Loge fue introducido por R. Daudel (67), quien es también el autor de un artículo moderno de recapitulación sobre el tema (68).

Loge es una parte del espacio (asociado con un átomo o una molécula) en el cual hay una gran probabilidad de hallar un número n dado de electrones, con una cierta organización de spines.

La mejor descomposición del espacio en Loges es la que da la mínima cantidad de indeterminación acerca del electrón átomo o molécula.

Dice Daudel que la Teoría de Loges es un puente matemático entre la intuición química y la Mecánica Cuántica,

que puede ser considerada como una justificación teórica de las principales ideas químicas.

El concepto de Loge se ve muy claro en el caso sencillo del primer estado triplete del Helio descrito por la función de onda $\Psi(1,2)$ cuando calculamos en una esfera S centrada en el núcleo la probabilidad P de hallar un electrón y uno solo será

$$P = 2 \int_C dv_1 \int_{R^3-S} |\Psi(1,2)|^2 dv_2$$

donde R^3 es el espacio total.

Cuando el radio de la esfera r es muy pequeño la probabilidad será muy pequeña pues en general la esfera estará vacía. Cuando r es muy grande, la probabilidad también será pequeña pues en general la esfera contendrá dos electrones y no uno solo. Habrá pues un radio óptimo para el cual la probabilidad será máxima; la parte interna de esa esfera óptima se llama loge K y la externa loge L .

Es quizá interesante decir que entre este concepto de loge y el Principio de Indiscernibilidad de los electro

nes no hay contradicción; pues no se distingue entre electrones sino entre ciertas partes del espacio que visitan los electrones.

Un objetivo muy importante de la Teoría de Loges es obtener la máxima información acerca de la distribución espacial de los n fermiones en el espacio físico, cuando el estado spin total es conocido. Se divide para ello el espacio físico en v loges V_λ tales que la unión nos da el espacio total y la intersección posee medida nula.

$$R^3 = \bigcup_{\lambda=1}^v V_\lambda$$

$$\text{med}(V_\lambda \cap V_{\lambda'}) = \frac{1}{2} \delta_{\lambda\lambda'} [\text{med}(V_\lambda) + \text{med}(V_{\lambda'})] \quad \{82\}$$

y se calcula una magnitud que depende de esta división de la que hemos partido, la mejor división en loges la decidirá el extremo de esta magnitud.

Vemos pues que dada una función de onda, en principio, es posible hallar la mejor división en Loge, esto nos lleva pues a una definición rigurosa del concepto de enlaces localizados, enlaces deslocalizados, pares aislados; pero esto no es el único resultado importante; ya que el concepto de loge puede ser

utilizado para construir funciones de onda.

Para ello podemos suponer que ya tenemos una idea de la división en loges, esto puede provenir del conocimiento de una función de onda aproximada ya conocida, entonces la función de onda total vendrá expresada como un producto antisimetrizado de funciones de Loge:

$$\Psi = \mathcal{A} [A(1,2) B(3,4) \dots \dots \dots L(9,10,11)] \quad (83)$$

Estas funciones de Loge se expresan en términos de funciones monoeléctricas χ con unos coeficientes a determinar por un proceso variacional:

$$\delta \langle \Psi | H-E | \Psi \rangle = 0$$

Cuando estos Loge son bielectrónicos este formalismo se reduce a geminales, que satisfacen la condición de ortogonalidad fuerte.

Las funciones de Loge no están totalmente localizadas en un volumen dado, recientemente E. Ludeña (69) y (70) introdujo el concepto de funciones de Loge completamente localiza-

dos donde supone que la localización de las funciones de Loge es total.

Existe una mejora del método de Loge equivalente en cierta forma al Método de Interacción de Configuraciones. En él la función de onda total es una combinación lineal de funciones diferentes; en el caso del Helio hay una gran probabilidad de hallar un electrón en el loge K y otro en el L lo que sugiere una función de onda:

$$L_K^{(1)} L_L^{(2)}$$

pero hay una cierta probabilidad de hallar dos electrones en el loge K:

$$L_K'^{(1,2)}$$

o en el loge L

$$L_L'^{(1,2)}$$

La función de onda total será:

$$\Psi = C_1 L_K L_L + C_2 L_K' + C_3 L_L' \quad \{84\}$$

CAPITULO III

CAPITULO III

A) DIFERENTES ORBITALES PARA DIFERENTES ELECTRONES

Una parte importante de los errores de correlación, introducidos en el Modelo de Hartree-Fock, se debe al hecho de asociar pares de electrones de spin opuesto a un mismo orbital. Este modo de proceder no está justificado teóricamente, permite sin embargo una construcción muy sencilla de los estados puros de spin.

Este error de correlación puede suprimirse si se describen los electrones de spin opuesto por orbitales espaciales diferentes. Este nuevo modo de proceder es conocido por las siglas DODS (different orbitals for different spins). Permite que los electrones de spin contrario se eviten tanto como sea posible. Da pues, en principio, un tratamiento más adecuado del comportamiento electrónico que el modelo Hartree-Fock habitual, sin perder la ventaja de describir los electrones con funciones monoeléctricas.

Esta idea del desdoblamiento de orbitales fué primero propuesta por Hylleraas en su famoso trabajo sobre el

Helio (40). En éste, dice "La configuración de los electrones debe de ser predominantemente de tal naturaleza que podamos hablar de un electrón interno y otro externo lo cual implica un diferente apantallamiento de la carga nuclear con respecto a estos dos electrones".

Esta idea del desdoblamiento de orbitales fué discutida también en 1930, por Eckart (71) al estudiar el átomo de Helio, y prácticamente no volvió a ser utilizada hasta 20 años más tarde.

Generalizar esta idea, aplicada en principio a un sistema atómico de dos electrones, a sistemas con más electrones es muy complejo. El determinante de Slater resultante ya no es un estado puro de spin y se tiene que recurrir a alguna técnica si queremos que lo sea.

B) DISCUSION SOBRE EL MODELO HARTREE-FOCK

En 1963 (72) P. O. Löwdin en el Symposium internacional de Sanibel y más tarde en (73) y (19) plantea el llamado "dilema de simetría en el modelo Hartree-Fock". Löwdin afirma que alguna confusión puede originarse si no se tiene

en cuenta que la autofunción Ψ del Hamiltoniano y el determinante de Slater D tienen propiedades diferentes.

Si Λ es una constante de conocimiento que satisfice la relación:

$$H \Lambda = \Lambda H \quad \{85\}$$

Entonces toda autofunción de H será automáticamente autofunción de Λ es decir:

$$H \Psi = E \Psi \quad \Lambda \Psi = \lambda \Psi \quad \{86\}$$

siendo la segunda relación de autovalores simple consecuencia de la primera.

Para la función D , en lugar de una ecuación de autovalores, el principio variacional nos proporciona la expresión:

$$\delta \langle D | H | D \rangle = 0 \quad \{87\}$$

pero de aquí no se deduce que se cumpla la relación:

$$\Lambda D = \lambda D \quad \{88\}$$

y si se fuerza a D que cumpla esta última ecuación, ésta debe de ser considerada como una restricción, que necesariamente sube la energía.

En el tratamiento convencional del Modelo de Hartree-Fock se parte pues de dos ecuaciones básicas las {86} en cuanto al correspondiente mínimo de la energía, se deberá entonces de decir que estamos en un mínimo de la energía para una simetría dada. Es interesante destacar que si el determinante de Slater de capa cerrada se construye con funciones propias de un operador de simetría, el proceso iterativo preserva la simetría impuesta en el operador, Prat comprueba que para una configuración con capas completas la simetría axial y la simetría esférica se conservan (74).

Si borrásemos la restricción de simetría {88} y consideramos sólo la relación {87} se obtiene entonces un esquema HF no restringido y D correspondería entonces a un mínimo absoluto.

Una definición sistemática del convencional, tradicional, o restringido Hartree-Fock (RHF) puede verse en la comunicación del Dr. Smeyers (75); dice que la función de onda más general Hartree-Fock debe cumplir las siguientes condiciones:

- 1) ser un producto antisimetrizado de spinorbitales,
- 2) corresponder a un mínimo de la energía total.

Además dice que la función de onda de Hartree-Fock restringida cumple las siguientes condiciones restrictivas:

3) La función RHF es función propia de los operadores de simetría del sistema (correspondiente a las constantes de movimiento que conmutan con el operador Hamiltoniano). En este caso la función RHF puede tomar la forma de combinación lineal de determinantes de Slater.

4) Los spinorbitales monoelectrónicos son funciones propias de los operadores monoelectrónicos de simetría del sistema es decir, se supone que el operador monoelectrónico efectivo de Hartree-Fock conmuta con estos operadores lo cual no puede ser demostrado de forma general.

5a) Los spinorbitales de spin diferente correspondientes al mismo nivel poseen igual parte espacial.

5b) Los spinorbitales con un mismo número cuántico principal y pertenecientes a una representación son idénticos salvo en una rotación.

Tanto en la 3^a como en la 4^a podría ponerse los dos casos que se distinguen en la cinco. La 5^a condición es la que Nesbet llama restricciones de equivalencia; se satisfacen estas restricciones si las partes radiales de los orbita-

les son independientes de los números cuánticos m_s y m_l . Esto va a implicar en capa cerrada que la función de onda resultante sea autofunción de L^2 y S^2 .

Estas tres restricciones 3^a, 4^a, 5^a en el RHF con capa cerrada se reducen a la 5^a pero no así en casos más generales pudiendo cumplir parte de ellas solamente.

A partir de esta definición de la función Hartree-Fock restringida se pueden discutir las diferentes generalizaciones del modelo, suprimiendo restricciones pero conservando las dos primeras propiedades.

C) UNRESTRICTED HARTREE-FOCK

1. UHF con respecto al spin

a. Descripción

Quando el número de funciones de spin α y spin β son distintos el potencial de cambio, en el cual esos dos tipos de electrones se mueven es diferente (76), (77), (78) dado que las interacciones de cambio tienen lugar entre electrones de spins paralelos. Esto sugiere que electrones con spins diferentes deben de estar descritos por diferentes orbitales espaciales para tener en cuenta esta polarización

de cambio (4), lo que hace Slater en el caso de configuraciones con un número impar de electrones eliminar la restricción 5^a. Este modelo se llamo en principio método Hartree-Fock de spin polarizado y se conoce hoy también como Unrestricted Hartree-Fock; aunque este nombre también se aplica en general a cualquier método en el cual eliminamos al menos una de las restricciones señaladas en el apartado A de este capítulo.

La función de onda en el UHF (79) tiene la forma de

$$\begin{aligned} \Psi = (N!)^{-1/2} & | \psi_1(1) \alpha(1) \dots \psi_p(p) \alpha(p) \cdot \phi_1(p+1) \beta(p+1) \dots \\ & \dots \phi_q(N) \beta(N) | \quad \{89\} \end{aligned}$$

Sin perder generalidad podemos suponer que las funciones $\{\psi_r\}$ y las $\{\phi_r\}$ son ortogonales y podemos suponer que $p \geq q$.

Estas funciones pueden ser transformadas entre ellos por una transformación unitaria:

$$\chi_r = \sum_{s=1}^p \psi_s U_{sr}$$

$$\eta_r = \sum_{s=1}^p \phi_s V_{sr}$$
{90}

quedando la función ψ invariable.

La matriz densidad de primer orden construída con la función de onda {89} será:

$$\gamma(1|2) = \rho_\alpha(1|2) \alpha^*(1) \alpha(2) + \rho_\beta(1|2) \beta^*(1) \beta(2) \quad \{91\}$$

donde:

$$\rho_\alpha(1|2) = \sum_{r=1}^p \psi_r^*(1) \psi_r(2) = \sum_{s=1}^p \chi_s^*(1) \chi_s(2)$$
{92}

$$\rho_\beta(1|2) = \sum_{s=1}^p \phi_s^*(1) \phi_s(2) = \sum_{s=1}^p \eta_s^*(1) \eta_s(2)$$

son matrices también invariantes frente a las transformaciones unitarias {90} que nos definirán totalmente la situación física.

Para hallar los mejores orbitales, se puede recurrir al método aproximado de expansión descrito en el primer capítulo; en este método dada una serie de m funciones

ortonormales ψ_r , con $m \geq n$, quedan ψ_r y ϕ_r como:

$$\begin{aligned}\psi_r &= \sum_{s=1}^m w_s a_{sr} \\ \phi_r &= \sum_{s=1}^m w_s b_{sr}\end{aligned}\tag{93}$$

donde estos coeficientes a_{sr} y b_{sr} pueden hallarse minimizando la energía total sujeta a las condiciones de ortonormalidad de ψ_r y ϕ_r . Esto lleva a (80) las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\sum_{u=1}^m \left[H_{su} + \sum_{j=1}^p \sum_{t,v=1}^m a_{tj}^* \{ (st|uv) - (st|vu) \} a_{vj} + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^q \sum_{t,v=1}^m b_{tj}^* (st|uv) b_{vj} \right] a_{ui} = \sum_{u=1}^p a_{su} E_{ui} \\ \sum_{u=1}^m \left[H_{su} + \sum_{j=1}^p \sum_{t,v=1}^m a_{tj}^* (st|uv) a_{vj} + \sum_{j=1}^p \sum_{t,v=1}^m b_{tj}^* \right. \\ \left. \{ (st|uv) - (st|vu) \} b_{vj} \right] b_{ui} = \sum_{u=1}^q b_{su} E'_{ui}\end{aligned}\tag{94}$$

donde:

$$\begin{aligned}H_{1s} &= \int w_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} \right) w_s d\tau \\ (st|uv) &= \int w_s^*(1) w_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} w_u(1) w_v(2) d\tau_{12}\end{aligned}\tag{95}$$

Gracias a las transformaciones unitarias {90} se pueden diagonalizar las ecuaciones {94} quedando expresiones análogas a las del modelo RHF que por un proceso autoconsistente se resuelven.

Los métodos numéricos para encontrar los mejores spinorbitales del UHF son totalmente análogos a los métodos usados para el RHF. También en el UHF podemos llevar a cabo la sistemática de Löwdin, definiendo las matrices densidad de carga y orden de enlace de spin α , P y de spin β , Q que aparecen al expresar las matrices densidad ρ_α y ρ_β en el método de expansión.

$$\begin{aligned}\rho_\alpha(1|2) &= \sum_{u,v}^m P_{uv} W_v^*(1) W_u(2) \\ \rho_\beta(1|2) &= \sum_{u,v}^m Q_{uv} W_v^*(1) W_u(2)\end{aligned}\tag{96}$$

siendo:

$$\begin{aligned}P_{uv} &= \sum_{r=1}^p a_{ur} a_{vr}^* \\ Q_{uv} &= \sum_{r=1}^q b_{ur} b_{vr}^*\end{aligned}\tag{97}$$

La expresión de la energía gracias a estas matrices queda:

$$E = \sum_{s,t}^m (P_{ts} + Q_{ts}) H_{st} + \frac{1}{2} \sum_{stuv}^m \{P_{us} r_{vt} + Q_{us} Q_{vt}\} \\ \{(st|uv) - (st|vu)\} + \sum_{stuv}^m P_{us} Q_{vt} (st|uv) \quad \{98\}$$

Pudiendo obtenerse estas matrices P y Q directamente al minimizar E sujeta a las restricciones

$$P^2 = P \quad Q^2 = Q \quad \{99\}$$

$$T_r P = P \quad T_r Q = Q$$

que se derivan de la ortonormalidad de los orbitales. Tanto el teorema de Brillouin como el de Koopmans son válidos en el UHF (79), dando este último un cierto significado físico a esos orbitales.

Las ecuaciones de Hartree-Fock que resultan para el UHF {94} son sencillas pues no aparecen multiplicadores langrangianos no diagonales. El único inconveniente es que la función de onda total no representa un estado puro de

spin, lo que va a implicar inestabilidad en muchos casos.

La energía de un sistema obtenida con el método UHF comparada con el RHF no es siempre necesariamente mejor, en principio al haber suprimido una restricción la energía debe bajar y así ocurre cuando el desdoblamiento de los orbitales es pequeño siendo entonces la función de onda total casi función pura de spin, pero cuando el desdoblamiento es grande (81) entonces la función de onda total es una mezcla de diferentes estados de spin pudiendo resultar la energía más alta que la del modelo RHF. Existe pues un desdoblamiento de orbital limite para el cual el UHF deja de ser estable.

En general para sistemas con spines compensados el UHF no es estable y al aplicar el calculo variacional caeremos en el RHF, en este caso las restricciones de equivalencia no son impuestas pero se cumplen automáticamente (4). En sistemas con spines compensados moleculares como el Hidruro de Litio ocurre que el UHF no es estable a la distancia de equilibrio, pero si al aumentar la distancia interatomica (34) y (82).

b) Spin-Orbitales Naturales, Orbitales Correspondientes y Orbitales Naturales.

Habíamos hablado antes al estudiar el método de Interacción de Configuraciones de los spin-orbitales naturales, que eran los que diagonalizaban a la matriz densidad de primer orden. En el método UHF la matriz densidad de primer orden será:

$$\gamma(1|2) = \sum_{r=1}^P \psi_r^*(1) \psi_r(2) \alpha^*(1) \alpha(2) + \sum_{r=1}^P \phi_r^*(1) \phi_r(2) \beta^*(1) \beta(2)$$

{100}

que ya está en forma diagonal, estos spin-orbitales del método UHF son pues en este caso igual que en el RHF los spin-orbitales naturales, aunque no son únicos ya que una transformación unitaria deja invariante a $\gamma(1|2)$.

De la expresión {100} identificando las variables de spin e integrando sobre ellas nos da la matriz densidad reducida

$$\rho(1|2) = \sum_{r=1}^P \psi_r^*(1) \psi_r(2) + \sum_{s=1}^Q \phi_s^*(1) \phi_s(2) \quad \{101\}$$

Los orbitales naturales son precisamente los que diagonalizan a esta matriz, que ya estará (79) en forma dia-

gonal salvo que ψ_r y ϕ_s no son ortogonales vamos ahora a definir unos orbitales gracias a dos transformaciones unitarias { 90 } que estan más cerca de la ortogonalidad llamados Orbitales Correspondientes si S es la matriz (p,q) de elementos:

$$S_{rs} = \int \psi_r \phi_s dr$$

$S^+ S$ es una matriz hermítica (q,q) que puede ser diagonalizada por medio de una matriz unitaria V de vectores propios de forma que

$$(S^+ S) V = V D \quad \{102\}$$

donde D es la matriz diagonal de autovalores.

Si multiplicamos por S a la izquierda en ambas expresiones de la igualdad queda:

$$(SS^+) (SV) = (SV) D \quad \{103\}$$

que es también una ecuación de autovalores donde ahora SS^+ es una matriz hermítica (p,p) y (SV) es la matriz de vectores propios que la diagonaliza multiplicando por la izquierda, a la ecuación {102} por V^+ queda:

$$(SV)^+ (SV) = D \quad \{104\}$$

lo que indica que los vectores columnas son ortogonales, al normalizarla será una matriz unitaria por ser $S S^+$ hermítica; la matriz $S V$ tendrá entonces la forma:

$$SV = UT \quad \{105\}$$

que multiplicando por la izquierda por U^+ queda:

$$U^+ SV = T \quad \{106\}$$

Entonces haciendo las transformaciones,

$$\chi_r = \sum_{s=1}^p \psi_s U_{sr}$$

$$\eta_r = \sum_{s=1}^q \phi_s V_{sr}$$

queda

$$\int \chi_r^* \eta_s d\tau = T_r S_{rs} \quad \{107\}$$

Estos orbitales $\{\chi_r\}$ y $\{\eta_s\}$ que cumplen la condición {107} se llaman "orbitales correspondientes", su existencia fue sugerida por Löwdin y fueron estudiados por Amos y Hall (79).

En función de estos orbitales correspondientes la matriz densidad reducida queda:

$$\rho(1|2) = \sum_{r=1}^p \chi_r^*(1) \chi_r(2) + \sum_{s=1}^q \eta_s^*(1) \eta_s(2) \quad \{108\}$$

donde χ_r es ortogonal a todos los $\{\chi\}$ y a todos las $\{\eta\}$ salvo a η_r .

Si reemplazamos ahora estas funciones por las combinaciones ortonormales:

$$\lambda_r = (\chi_r + \eta_r) (2 + 2 T_r)^{-1/2} \quad \{109\}$$

$$\mu_r = (\chi_r - \eta_r) (2 - 2 T_r)^{-1/2}$$

entonces todas las funciones son ortonormales y la matriz densidad reducida queda:

$$\begin{aligned} \rho(1|2) = & \sum_{r=1}^q (1+T_r) \lambda_r^*(1) \lambda_r(2) + \sum_{s=1}^q (1-T_s) \mu_s^*(1) \mu_s(2) + \\ & + \sum_{t=q+1}^p \chi_t^*(1) \chi_t(2) \quad \{110\} \end{aligned}$$

Estas funciones λ_r, μ_s, χ_t , son los orbitales naturales. Los orbitales correspondientes son pues los spin-orbitales naturales que estan más relacionados con los orbitales naturales y sus integrales de recubrimiento determinan el número de ocupación de los orbitales naturales.

2. UHF con respecto a la variable de espacio.

Así como en el UHF nos hemos saltado las restricciones 5a) que va a implicar la desaparición de la 3, podríamos saltar la 5b) que también implica la desaparición de la 3.

En este caso la función de onda será:

$$\Psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_N \bar{\phi}_N| \quad \{111\}$$

Pero los spin-orbitales con igual número cuántico principal y pertenecientes a una misma representación, son totalmente distintos.

Con una función de este tipo, Prat encuentra un estado fundamental de simetría axial, en el caso del O^{---} , con una energía más baja que lo que correspondería a la función RHF de simetría esférica. En el caso de otros sistemas

como el N_e , F^- , sin embargo Prat comprueba, que la función UHF con respecto a las variables de espacio es inestable (74).

D) EXTENDED HARTREE-FOCK

1. Eliminación total de las restricciones de spin

a. Introducción

Habíamos dicho antes que una forma de sacar gran parte del error de correlación era suprimir las restricciones y construir un modelo de Hartree-Fock más flexible. Si eliminamos la restricción 4 para el spin entonces los spin-orbitales podrían en el caso más general tener una expresión:

$$\Psi(\tau_i) = \phi^+(\gamma_i)\alpha(\zeta_i) + \phi(\gamma_i)\beta(\zeta_i) \quad \{112\}$$

que implicaría también saltarse la 3 para el spin y la 5a.

El determinante de Slater construido con estos spin-orbitales no será función propia de spin sino que será una mezcla de diferentes estados.

Si introducimos unos operadores de proyección so-

bre cada subespacio θ_k que cumplen las siguientes propiedades

$$\theta_k^2 = \theta_k$$

$$\theta_k \theta_l = 0 \quad \{113\}$$

$$\sum_{k=1}^n \theta_k = 1$$

es decir son dempotentes, mutuamente exclusivos y forman una resolución de la identidad. La función de onda D puede ser escrita como suma de autofunciones de ese operador S^2

$$D = \sum_{k=1}^n \psi_k \quad \{114\}$$

Siendo

$$\psi_k = \theta_k D$$

esta descomposición {114} es única pues gracias a los operadores de proyección $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ el espacio de Hilbert se desdobla en n subespacios ortogonales.

Estas funciones ψ_k no solo son ortogonales, sino que no interaccionan con respecto a H, es decir:

$$\langle \psi_k | H | \psi_l \rangle = \langle \theta_k D | H | \theta_l D \rangle = \langle D | \theta_k^+ H \theta_l | D \rangle \quad \{115\}$$

por ser

$$\theta_k^+ H \theta_1 = 0$$

Al estudiar la función de prueba D , es interesante introducir los factores positivos de peso

$$w_k = \frac{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}{\langle D | D \rangle} = \frac{\langle D | \theta_k | D \rangle}{\langle D | D \rangle} \quad \{116\}$$

El valor esperado de la energía con respecto a ψ_k será

$$\epsilon_k = \frac{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle} = \frac{\langle D | H \theta_k | D \rangle}{\langle D | \theta_k | D \rangle} \quad \{117\}$$

y con respecto a la función de prueba D será

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\langle D | H | D \rangle}{\langle D | D \rangle} = \sum_k \sum_l \frac{\langle \psi_k | H | \psi_l \rangle}{\langle D | D \rangle} = \\ &= \sum_k \frac{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{\langle D | D \rangle} = \sum_k w_k \epsilon_k \quad \{118\} \end{aligned}$$

Salvo que todas las ϵ_k sean la misma, habra al menos una que será más baja que ϵ .

Esto implica que seleccionando una componente apropiada $\theta_k D$, se pueden restaurar las propiedades de simetría y bajar la energía. Este método se suele conocer como PUHF. Un mayor descenso de la energía es posible si minimizamos esta con respecto a la función $\theta_k D$ en vez de minimizar con respecto a D . Esta idea conduce al método PHF sugerido en 1954 por P. O. Löwdin y presentado en 1955 (48).

b. Método Hartree-Fock Proyectado.

En este método la función de prueba es la proyección en el subespacio de spin que nos interesa, de un determinante de Slater construido con los spinorbitales {112} :

$$\Psi = \theta D \quad \{113\}$$

Donde θ es el operador de proyección deseado y D el determinante de Slater:

Al aplicar el principio variacional a la energía queda:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \theta D | H | \theta D \rangle}{\langle \theta D | \theta D \rangle} = \frac{\langle D | \theta^+ H \theta | D \rangle}{\langle D | \theta | D \rangle} = \frac{\langle D | H \theta | D \rangle}{\langle D | \theta | D \rangle} \quad \{114\}$$

Esto en realidad, en la presentación de Lowdin del dilema de simetría, equivale a suprimir la restricción:

$$\theta D = D$$

La idea básica del PHF es proyectar el determinante de Slater para obtener una función de onda que no sólo cumpla la propiedad de antisimetría sino que también posee todas las propiedades de simetría asociadas a las constantes normales del movimiento.

La determinación de los orbitales de este método es mucho más complicada que en el método Hartree-Fock, por eso, en general se ha desarrollado una versión restringida del método. En esta variante, se toman las funciones monoelectrónicas cumpliendo la restricción 4 pero no la 5 (a) y por tanto no verifican la 3 siendo entonces el resultado, el método de diferentes orbitales para diferentes spines (D O D S) donde el determinante se escribe

$$T_O = (N!)^{-1/2} | a_1^1 \dots a_\mu^\mu b_1^{\mu+1} \dots b_\nu^{\mu+\nu} | = \mathcal{A} \phi [\alpha^\mu | \beta^\nu] \quad \{115\}$$

siendo

$$\mu + \nu = N$$

\mathcal{A} es el antisimetrizador

$$[\alpha^\mu | \beta^\nu] = a_1 \dots a_\mu \bar{b}_1 \dots \bar{b}_\nu$$

Este determinante T_O es una función propia de S_z con valor $\frac{1}{2} (\mu - \nu)$ pero en general no es función propia de S^2 .

En esta versión restringida del Projected Hartree-Fock la función de prueba es

$$S(s+1)\psi = 0 \quad T_O = \sum_{k=0}^{\nu} C_k(s, m, n) T_k \quad \{116\}$$

donde estos C_k son los coeficientes llamados de Sanibel que dependen de S , m y n , que llamado μ al número de orbitales con spin α y ν el número de orbitales con spin β ; se definen como:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2} (\mu + \nu) \\ m &= \frac{1}{2} (\mu - \nu) \end{aligned} \quad \{117\}$$

los cuales han sido dados por Sasaki y Ohno (83) mediante la expresión

$$C_K(s, m, n) = (2s + 1) \frac{(n-m-k)! (s+m)!}{(s-m)!} \sum_{l=1}^v (-1)^l \frac{\{(s-m+1)!\}^2}{1! (s-m+1-k)! (n-s-1)! (2s+1+1)!} \quad \{118\}$$

La T_k es una suma de $\binom{\mu}{k}$ $\binom{v}{k}$ determinantes de Slater que podemos expresar como

$$T_k = \mathcal{A}_\phi \left[\alpha^{\mu-k} \beta^k \mid \alpha^k \beta^{v-k} \right] \quad \{119\}$$

donde $\left[\alpha^{\mu-k} \beta^k \mid \right]$ es la suma de todos los productos de factores que tienen $\mu-k$ spines α y k spines β . Llamándole a cada uno de ellos $T_{k11'}$ queda:

$$T_k = \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{v}{k}} T_{k11'} \quad \{120\}$$

El procedimiento para obtener los coeficientes C_k dependerá del proyector utilizado, proyector de Percus-Rotenberg (84), proyector de Pratt (81), Proyector de Löwdin (48) aunque su valor será el mismo.

El proyector de Lowdin, quizá el más sencillo, está formado a partir de aniquiladores

$$\theta_1 = \prod_{\substack{K=1 \\ K \neq 1}}^n \frac{S^2 - \lambda_K}{\lambda_1 - \lambda_K} \quad \{121\}$$

Siendo

$$S^2 = \left\{ 1/4 \left[(p-v)^2 + 2(p+v) \right] + \sum P_{\alpha\beta} \right\} \quad \{122\}$$

donde p es el número de orbitales de spin α , v el número de orbitales de spin β y $P_{\alpha\beta}$ son todas las permutaciones posibles entre los orbitales de spin α y spin β .

En el caso particular de cuatro electrones queda

$$\psi = \frac{1}{6} \left[2|\phi_1 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_4| - |\phi_1 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_4| - |\phi_1 \phi_2 \bar{\phi}_3 \bar{\phi}_4| - \right. \\ \left. - |\phi_1 \bar{\phi}_2 \bar{\phi}_3 \phi_4| - |\phi_1 \bar{\phi}_2 \phi_3 \phi_4| + 2|\phi_1 \phi_2 \bar{\phi}_3 \phi_4| \right] \quad \{123\}$$

La función de onda del PHF es pues, en general, una combinación lineal de determinantes de Slater, en esto es semejante a una

Interacción de Configuraciones con coeficientes fijos hallados por proyección en vez de ser encontrados por un procedimiento variacional, esta menor flexibilidad en la función de onda que el método de Interacción de Configuraciones explica que nos dé energía más alta.

Existe también otra diferencia fundamental con el método de Interacción de Configuraciones, y es que la función de onda del P H F está totalmente determinada por un producto de Hartree, es decir, por un conjunto de N spin-orbitales $\phi_1 \dots \phi_N$ mientras que en el método usual de Interacción de Configuraciones los determinantes de Slater se construyen a partir de un conjunto de M spin-orbitales siendo $M > N$.

A pesar de que cierta sencillez matemática y física del modelo RHF se conserva tanto en el U H F como en el P H F, (por venir descrita la situación física gracias a las matrices densidad ρ^+ y ρ^- (85) y (86)) la función de onda PHF se hace inabordable al crecer el número de electrones, ya que el número de determinantes de Slater que aparecen en el caso de un sistema de N electrones donde n de ellos tienen un cierto spin, serán $\binom{N}{n}$. Esta es la razón de que apenas existan cálculos en la literatura científica (87), (88), (89) y (90).

Para intentar evitar esta dificultad se ha propuesto incorporar el proyector dentro del determinante (91) con esta técnica hallan la expresión de la energía a partir de

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= \frac{\langle P_M^J D | H | P_M^J D \rangle}{\langle P_M^J D | P_M^J D \rangle} = \frac{\langle D | H | P_M^J D \rangle}{\langle D | P_M^J D \rangle} = \\
 &= \frac{\int D_{MM}^{J*}(\Omega) \langle D | H | D(\Omega) \rangle d\Omega}{\int D_{MM}^{J*}(\Omega) \langle D | D(\Omega) \rangle d\Omega} \quad \{124\}
 \end{aligned}$$

donde han utilizado el operador de Percus Rotenberg (84) cuya expresión es

$$P_M^J | \rangle = \frac{2J+1}{8\pi^2} \int D_{MM}^{J*}(\Omega) R(\Omega) | \rangle d\Omega \quad \{125\}$$

que extrae del ket $| \rangle$ la componente emésima de la representación J del grupo de rotaciones, donde Ω es una rotación abreviada de $\{\phi, \theta, \chi\}$ y

$$R(\Omega) = e^{-i\phi J_z} e^{-i\theta J_y} e^{-i\chi J_z}$$

y

$$D_{MM}^j(\Omega) = \langle jM | R(\Omega) | jM \rangle$$

$$D(\Omega) = |\phi_1(\Omega) \dots \phi_N(\Omega)|$$

$$\phi_\mu(\Omega) = R_\mu(\phi, \theta, \chi) \phi_\mu(r_\mu)$$

Este modo de proceder es equivalente a invertir el orden de las integraciones en el cálculo de los elementos de matriz, calculando primero:

$$\langle D | H | D(\Omega) \rangle$$

y

$$\langle D | D(\Omega) \rangle$$

Utilizando orbitales correspondientes por sencillez y haciendo uso de las reglas de Slater Condon (92).

C. Funciones GI, DRNO, SOGI, SO-SCF

Otra forma de evitar el inconveniente de la función PHF, debido a su rápido crecimiento de número de determinantes al crecer el número de electrones, es la indicada por Goddard (93). Este autor emplea en vez de operadores de antisimetrización y proyección, unos operadores que actúan sobre un producto de

Hartree convirtiéndolo en una función de onda que es simultáneamente antisimétrica y función propia del momento de spin total S^2 .

Parte del hecho de que el hamiltoniano electrónico, en el que despreciamos los efectos relativistas, los movimientos nucleares, y todas las interacciones de spin, es invariante con respecto a las permutaciones de los electrones, es decir es invariante frente a las operaciones del grupo simétrico G_N .

Si Ψ es una función cualquiera de las coordenadas espaciales de spin, Goddard construye un operador G_i tal que la función

$$\psi = G_i^\mu \Psi \quad \{126\}$$

es una función que satisface el principio de Pauli y es además función propia de S^2 .

El operador G_i nos da la componente i de la representación irreducible γ del grupo simétrico G_N , su expresión es

$$G_i^\mu = \sum_r P(\sigma_{ri}) \theta_{ri}^\gamma w_{ri}^\gamma \quad \{127\}$$

donde θ_{rs} son los llamados operadores de proyección de Wigner que actúan sobre las variables espaciales y los W_{ri} sobre las funciones de spin, y $P(\sigma_{ri})$ es la paridad de la permutación σ_{ri} que pasa de un cuadro de Young definido por la i a otro definido por el índice r .

No es difícil comprobar, ver (93), que si una transposición actúa sobre G_i :

$$\tau G_i^\mu = P(\tau) G_i^\mu \quad \{128\}$$

que es precisamente la definición de aplicación antisimétrica (ver apéndice I).

Además se cumple que si χ es un producto de funciones de spin de N electrones y W_{sr} es un operador de proyección de Wigner de \mathbb{G}_N entonces $W_{sr}^\alpha \chi$ es una función propia de S^2 :

$$S^2 W_{sr}^\alpha \chi = S(S+1) W_{sr}^\alpha \chi \quad \{129\}$$

Verificándose pues que la función {126} es antisimétrica y función propia de spin.

Las ecuaciones generales para hallar la mejor aproximación a la función de onda exacta a partir de una función de

la forma $G_i^\mu \phi \chi$ donde ϕ es el producto de N funciones espaciales monoelectrónicas y χ es un producto de N funciones de spin, están dadas por Goddard en (94); su criterio es el habitual de hacer estacionaria a la energía cuando realizamos variaciones en los orbitales componentes de ϕ . La expresión de la energía en este caso es:

$$E = \frac{\langle G_i^\mu \phi \chi | H | G_i^\mu \phi \chi \rangle}{\langle G_i^\mu \phi \chi | G_i^\mu \phi \chi \rangle} \quad \{130\}$$

Pero teniendo en cuenta que los operadores θ son combinaciones lineales de operadores ortogonales se verifica que:

$$\theta_{ij}^\mu \theta_{kl}^\beta = \delta^{\mu\beta} \delta_{jk} \theta_{il}^\mu$$

$$\langle \phi | \theta_{ij}^\mu | \phi' \rangle = \langle \theta_{ij}^\mu \phi | \phi' \rangle$$

y de forma analoga para W_{ri} ; además como H es simétrico frente a las coordenadas de los electrones y no tiene coordenadas de spin la expresión {130} quedará

$$E = \frac{\langle \phi | H | \theta_{ii}^\mu \phi \rangle}{\langle \phi | \theta_{ii}^\mu \phi \rangle} \quad \{131\}$$

Hallando la variación de esta expresión con las restricciones de normalidad de los orbitales halla una expresión final de los orbitales de la forma:

$$H(K) \phi_k = \epsilon_{kk} \phi_k \quad \{142\}$$

$$k \in \{1, 2, \dots, N\}$$

totalmente análoga al método de Hartree-Fock.

Cuando el índice i , del operador G_i varía desde 1 hasta f (siendo f el grado de la representación irreducible μ de N) se habla de funciones

$$G_1, G_2, \dots, G_f$$

Las ecuaciones {132} se pueden también resolver dentro de un método aproximado de expansión, desarrollando los orbitales como combinación lineal de unas funciones de base, esto es lo que Goddard llama ecuaciones GIR. (GI para la expansión de Roothaan).

En este mismo trabajo estudia las moléculas de H_2 y de LiH y en otro trabajo (95) halla la constante magnética de estructura hiperfina del litio, obteniendo muy buenos resultados.

Aunque la energía varía de una función G^2 a otra, estas son, sin embargo funciones propias de la misma multiplicidad de S^2 por ser todas las componentes i de una misma representación irreducible γ .

Una modificación del procedimiento de Goddard ha sido hecha por S. Hameed y S. Hui, (96) que se conoce con el nombre de BRNO (best radial N Orbital). Es fundamentalmente un método de Interacción de Configuraciones entre productos linealmente independientes de N orbitales espaciales que se transforman según un cuadro de Young λ .

El primer cálculo tipo BRNO fue hecho por Lunell sobre el átomo de Litio (97).

La función de onda se puede escribir siguiendo la notación de (96) como,

$$\psi_{\{\alpha \lambda\}} = D_{\lambda\lambda}^{\{\alpha\}} \sum_{i=1}^k C_i P_i \phi \quad (133)$$

donde ϕ es un producto de N orbitales espaciales, P_i son las k permutaciones linealmente independientes que se pueden obtener a partir del cuadro de Young $\{\alpha \lambda\}$ y $D_{\lambda\lambda}^{\{\alpha\}}$ es un operador de proyección que nos da a partir de un producto de orbitales espaciales ϕ una función que para la representación α de G_N

se transforma como una función del cuadro de Young λ .

Este operador actúa sobre una combinación lineal de productos orbitales en vez de sobre un único producto orbital como ocurría en el método de Goddard.

Algo similar es lo que hace L. G. Heikes y G. A. Gallup (98) aplicándolo al átomo de tres y cuatro electrones. En estos dos métodos la energía se optimiza frente a los orbitales y frente a los coeficientes c_i de la expresión {133}.

Para un valor dado de S y M_s , podemos hallar en general varias funciones de spin linealmente independientes. La restricción impuesta a ϕ de que sea un producto puede ser más restrictiva para unos i que para otros, lo que implica variaciones en las energías de las diferentes funciones GI.

La arbitrariedad del método GI se debe a la elección de un vector de base en el espacio de dimensión f de funciones de spin. Esta arbitrariedad puede ser eliminada por una rotación general de los ejes coordenados en nuestro espacio de funciones de spin. Necesitaremos que esta rotación nos de la mejor función de spin posible.

Para hacer esta rotación aplicamos una transformación ortogonal; obteniendo unos operadores θ_{ri} y W_{ri} con lo que de-

finiremos un operador:

$$G_i^{\mu L} = \sum_r P(\lambda_{ri}) O_{ri}^{\mu L} W_{ri}^{\mu L} \quad \{134\}$$

como L es una rotación general, la orientación inicial de la función de spin (especificada por i, no tiene importancia, podemos pues fijarla de partida por un valor concreto por ejemplo 1, obteniendo $G_1^{\mu L}$ o podemos incluso suprimir ese subíndice, quedando el operador $G^{\mu L}$. Este método lo presento Goddard (99) con el nombre de SOGI (Spin-Coupling Optimized GI).

La determinación de los mejores orbitales se realiza haciendo estacionaria a la expresión de la energía siguiente

$$E = \frac{\langle \phi | H | \theta_{11}^{\mu L} \phi \rangle}{\langle \phi | \theta_{11}^{\mu L} \phi \rangle} = \frac{\sum_{ij} L_{1i} L_{1j} \langle \phi | H | \theta_{ij}^{\mu} \phi \rangle}{\sum_{kl} L_{1k} L_{1l} \langle \phi | \theta_{kl}^{\mu} \phi \rangle} \quad \{135\}$$

compatible con las restricciones:

$$\sum L_{1k}^2 = 1 \quad \{136\}$$

$$\langle \phi_m | \phi_m \rangle = 1$$

a partir de esto se llega a una expresión de la forma.

$$H^L(k) \phi_k = \epsilon_{kk} \phi_k$$

análoga a las ecuaciones del método GI pero con un hamiltoniano efectivo distinto, dada $H^L(k)$ es el hamiltoniano de un electrón moviéndose en el campo de los otros N-1 electrones.

Otro método muy parecido es el SO-SCF (Spin-Optimized Self-Consistent-field) en él la función de onda tiene la forma {100}

$$\Psi = \mathcal{A} \Psi \Theta \quad \{137\}$$

donde \mathcal{A} es el antisimetizador, Ψ es un producto de funciones espaciales monoeléctricas

$$\Psi = \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n) \quad \{138\}$$

y Θ es una combinación lineal de todas las funciones de spin independientes para un S y M_S dados,

$$\Theta = \sum_k c_k \Theta_k \quad \{139\}$$

La mejor función Ψ se obtiene simultáneamente por la optimización de los orbitales en Ψ y de los coeficientes c_k

en Θ .

Esta función Ψ también se puede describir como:

$$\Psi = \mathcal{A} \theta \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad \{140\}$$

donde θ proyecta sobre un estado de spin caracterizado por S y M_s y los spin orbitales ϕ_i son de la forma

$$\phi_i = \chi_i (a_i \alpha + b_i \beta) \quad \{141\}$$

obteniéndose variacionalmente χ_i y la relación a_i/b_i . Sin embargo como a veces a una función de onda dada corresponde un número infinito de diferentes conjuntos de relaciones a_i/b_i , se suele utilizar la formulación {137}, {138}, {139} para describir la función SO- SCF.

El método de cálculo lo realizan gracias al teorema de Brillouin generalizado.

Vemos que estos tres últimos métodos BRNO, SOGI y SO-SCF aunque planteados desde puntos de vista distintos, son todos ellos equivalentes, pues los tres obtienen una función de onda con optimización tanto en la parte espacial como en la de spin, evitando la arbitrariedad que proporciona la degene-

ración de spin, aunque todos ellos sean una generalización del modelo de partículas independientes; el gran problema que poseen es que son totalmente impracticables para grandes sistemas como nos afirma Jeremy I. Musher (101).

d. Funciones de Onda con Aniquilador Simple

Otra forma de evitar las dificultades que introduce el PHF frente al UHF es utilizar funciones que no sean estados puros de spin pero que están muy próximos a ellos.

Al desarrollar la función de onda UHF, como combinación lineal de funciones propias de spin {114} los coeficientes disminuyen al crecer la multiplicidad, siendo por tanto el principal responsable de que no sea función propia de spin la función de onda de número cuántico de spin más próximo (79).

Amos y Hall proponen eliminar esta componente gracias a un aniquilador

$$A_{s+1} = s^2 - (s+1)(s+2) \quad \{142\}$$

Quedando la energía

$$\omega = \frac{\int \psi^* H [S^2 - (s+1)(s+2)] \psi \, d\tau}{\int \psi^* [S^2 - (s+1)(s+2)] \psi \, d\tau} \quad \{143\}$$

Amos y Hall, nos muestran en varios casos, que se mejora mucho la energía con este método y que la función de onda resultante es prácticamente función propia de S^2 .

e. Función Semiproyectada

Cuando se considera el caso en que el número de electrones de spin α es igual al de electrones de spin β es decir $M_s = 0$, Smeyers (102) verifica utilizando un proyector de Percus-Rotemberg que

$$C_p(n,s) = (-1)^{n+s} C_{n-p}(n,s) \quad \{144\}$$

y en particular para $p = 0$

$$C_0(n,s) = (-1)^{n+s} C_n(n,s) \quad \{145\}$$

resultado ya señalado por Pauncz (103).

Smeyers estudia en el trabajo anteriormente citado el efecto de un proyector sobre dos combinaciones de T_0 y

T_n , siendo T_o el determinante de Slater de partida UHF y T_n el determinante de Slater donde todos los spin orbitales de spin α y spin β han sido intercambiados.

$$\begin{aligned} P_o^S (T_o + T_n) &= \sum_p^n C_p(n,s) [T_p + T_{n-p}] \\ P_o^S (T_o - T_n) &= \sum_p^n C_p(n,s) [T_p - T_{n-p}] \end{aligned} \quad \{146\}$$

donde T_p viene definida por la expresión {119}.

Gracias a la relación de simetría anterior queda

$$\begin{aligned} P_o^S (T_o + T_n) &= \sum_p^n C_p(n,s) T_p [1 + (-1)^{n+s}] \\ P_o^S (T_o - T_n) &= \sum_p^n C_p(n,s) T_p [1 - (-1)^{n+s}] \end{aligned} \quad \{147\}$$

que podríamos escribir como

$$\begin{aligned} P_o^S [T_o + (-1)^n T_n] &= \sum_p^n C_p(n,s) T_p [1 + (-1)^s] \\ P_o^S [T_o - (-1)^n T_n] &= \sum_p^n C_p(n,s) T_p [1 - (-1)^s] \end{aligned} \quad \{148\}$$

la primera expresión se anula para s impar y la segunda para

s par. La primera expresión no contiene más que estados de multiplicidad $4s + 1$ y la segunda estados de multiplicidad $4s + 3$ es decir

$$\begin{aligned} T_0 + (-1)^n T_n &= \sum_{s=0,2,4} C_s \psi_s \\ T_0 - (-1)^n T_n &= \sum_{s=1,3,5} C_s \psi_s \end{aligned} \quad \{149\}$$

estas funciones son muy interesantes pues no contienen estados de multiplicidad vecina, es pues mejor que la anterior que emplea un aniquilador. Vendrá dada como un producto de aniquiladores sobre los s pares o impares. Es sin embargo de una gran sencillez, exclusivamente formada por dos determinantes y la mejora que tanto para átomos (90) como para moléculas como se verá en este trabajo que introduce el PHF, en la energía y en las funciones de onda es despreciable. Creemos sin embargo que la ventaja de este método frente a todos los demás, que introducen correlación electrónica, se manifiesta cuando el número de electrones crece, ya que este método sigue siendo manejable si se utilizan unas funciones de base adecuadas que no compliquen el cálculo de los elementos de matriz.

2. Eliminación total de las restricciones espaciales

En este caso la función de onda antisimétrica estaría construida con spinorbitales monoelectrónicos que no serían funciones propias de L^2 .

Esto equivale a eliminar la restricción 4 para la parte espacial lo que implica asimismo que la 3 para el operador L^2 y la 5b no se cumplan.

Existe un cálculo para el estado fundamental del Helio, realizado por R. Lefevre e Y. G. Smeyers (87). Parten de una base formada por cuatro orbitales s de Slater, tres orbitales p_0 , dos orbitales d_0 y un orbital f_0 utilizando para todos ellos una carga de $z = 2$. 2 introducen hasta un 90% de la energía de correlación total por haber introducido parte de la correlación angular al romper la simetría S.

Existe también un cálculo similar para moléculas realizado por Gallup (104).

CAPITULO IV

CAPITULO IV

A) DESCRIPCION DE LOS METODOS DE CALCULO EMPLEADOS PARA DETERMINAR FUNCIONES DE ONDA.

1. Restricted Hartree-Fock Primitivo

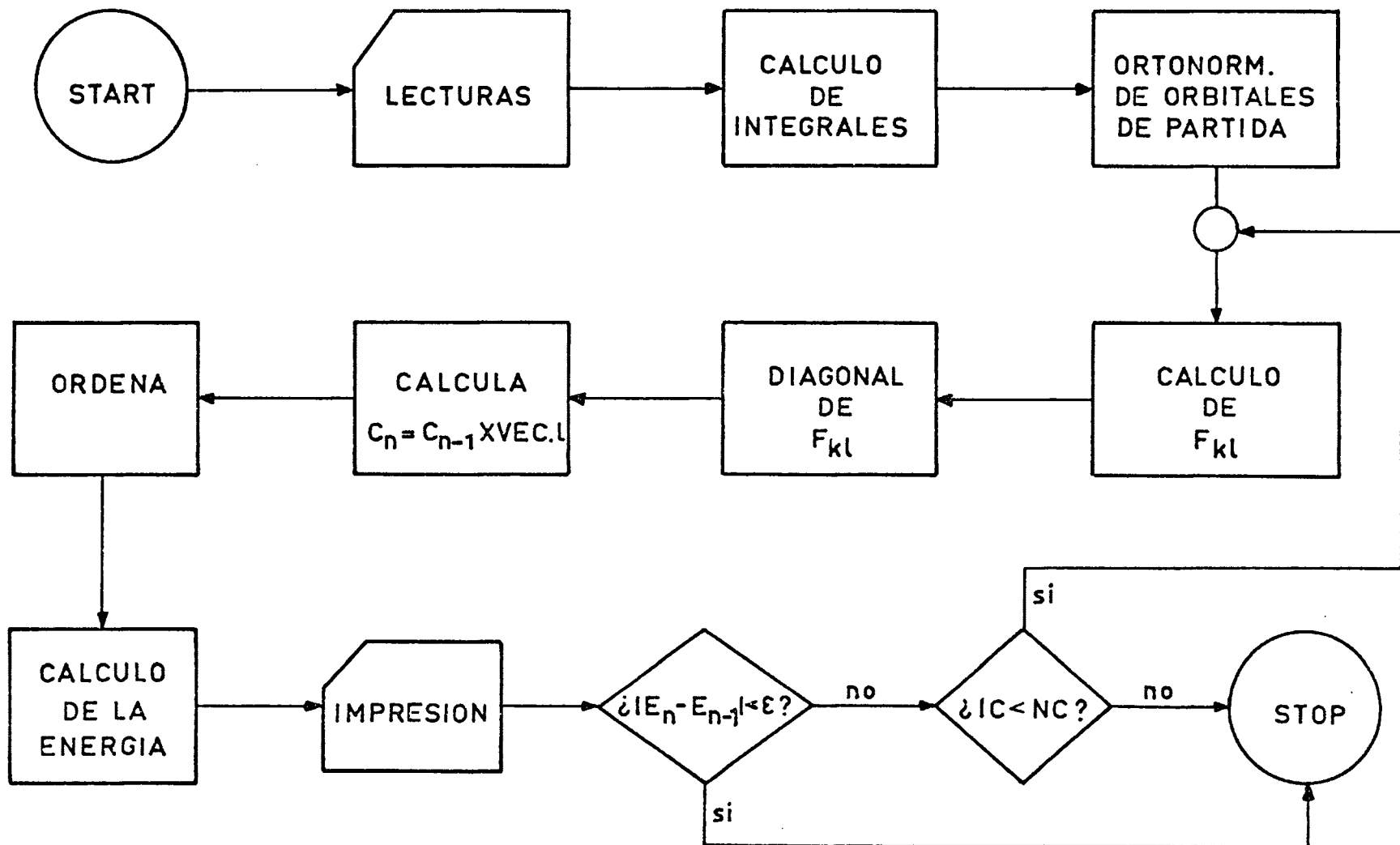
Todos los programas han sido escritos en Fortran IV y alternativamente con las modificaciones del Fortran que utiliza la Univac 1108 llamado Fortran V. Este programa calcula la Energía y las funciones de onda dentro del esquema de Hartree-Fock restringido utilizando el método de expansión.

En él se arranca de unos orbitales de partida que vienen expresados con una combinación lineal de unas funciones de base $\{\chi_k\}$ de tipo Slater y se calculan después las integrales entre estas funciones de base, ortonormalizándose gracias al método de Schmidt los orbitales de partida, se halla después el valor esperado entre estos orbitales de base del operador Hartree-Fock F :

$$F_{kl} = \langle \phi_k | F | \phi_l \rangle$$

y al diagonalizar esta matriz nos aparecerán los vectores propios y energías de cada orbital de los que habíamos hablado en el capítulo I al describir el método de expansión. Se multipli-

DIAGRAMA DE FLUJOS DEL RHF1



ca después por la matriz de vectores propios, que corrigen a estos orbitales $\{\phi_k\}$ y con estos nuevos orbitales, después de ordenados por energías crecientes tomándolos como orbitales de partida, se comienza de nuevo el ciclo, calculándose en cada iteración varias magnitudes que nos interesan, como la energía cinética, la energía total etc; cuando la diferencia entre dos energías es menor que un criterio de error que le hemos impuesto o si el número de ciclos que ha realizado es mayor que el que hemos fijado el programa se para.

Este programa básicamente estaba ya en el Laboratorio de Química Cuántica, aunque solo podía utilizarse para átomos, nosotros para este trabajo lo modificamos para moléculas, tanto en las lecturas como en el cálculo de la energía, e introdujimos un nuevo subprograma que calculaba, cuando expansionábamos todas las funciones de base a un centro, las integrales llamadas de atracción que son

$$\langle x_B^i \mid \frac{Z_A}{r_{Ai}} \mid x_B^i \rangle$$

donde i es el índice del electrón, B el centro de expansión de las funciones de base, y Z_A es la carga del otro centro nuclear.

Se introdujeron todas las integrales cuando estas eran a dos centros. En el diagrama de flujos (fig. 1) expresamos en forma muy general el proceso.

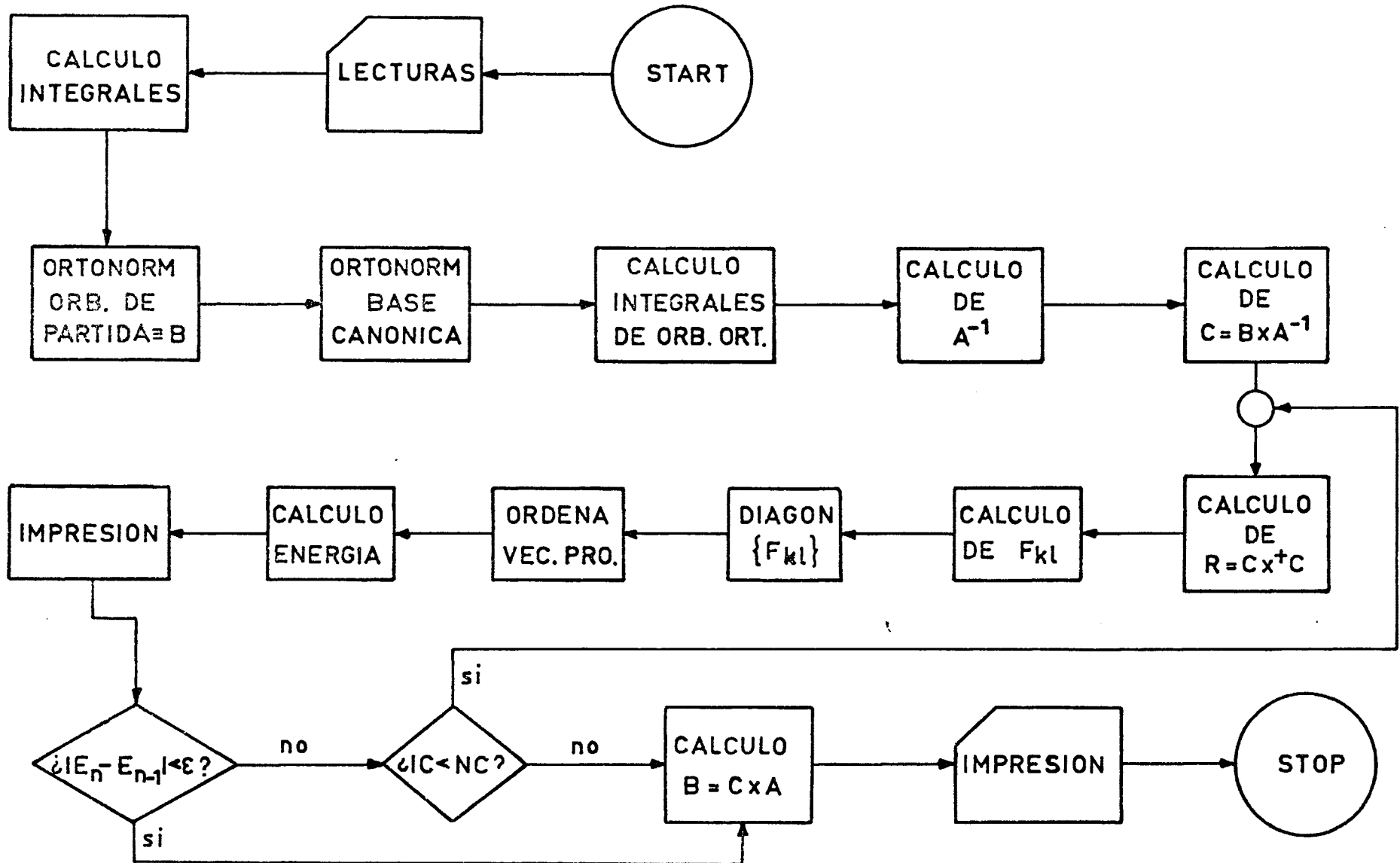
Es preciso efectuar en el método descrito las lecturas siguientes: el número de funciones de base, el número de niveles, número de ciclos NC, una lectura para decidir si las integrales entre las funciones de base se leen o se calculan, los coeficientes de los orbitales ocupados, la distancia interatómica, el centro de expansión de cada función de base y el tipo de funciones de base, también se lee el exponente de los orbitales y un criterio de convergencia (ϵ).

2. Restricted Hartree-Fock Nuevo

El programa anterior era relativamente lento por ello se ha modificado totalmente convirtiéndose el tiempo en menos de la mitad.

Como se ve en el diagrama de flujos (fig. 2) después de hacer unas lecturas que son totalmente análogas al caso anterior, se calculan las integrales entre las funciones de base χ_K mediante las integrales de recubrimiento se realiza la ortogonalización de los orbitales de partida según el método de Schmidt, introduciéndolos en la matriz B.

DIAGRAMA DE FLUJOS DEL RHF2



Después ortonormalizamos una base formada por los orbitales, cuya matriz de los coeficientes es I_m y que en el diagrama de flujos denominamos base canónica, estos coeficientes los introducimos dentro de la matriz A.

Hallamos después la inversa de A y efectuamos el cambio de base, de las x a estos orbitales ortogonales por medio de la expresión

$$C = B \times A^{-1}$$

Calculamos entonces la matriz densidad de carga y orden de enlaces

$$R = C \times {}^tC$$

siendo tC la matriz traspuesta de C.

Se obtienen entonces los elementos de matriz F_{kl} del operador F en la base x_k

Llamando

$$H_{kl} = \langle x_i^k | H_i^O | x_i^l \rangle$$

$$J_{kl}^q = \langle x_i^k | J_i^q | x_i^l \rangle$$

$$K_{kl}^q = \langle \chi_i^k | K_i^q | \chi_i^q \rangle$$

$$R_{rs} = \sum_q^{n/2} C_{rq} C_{sq}$$

se obtiene, para el elemento del potencial de repulsión bielectrónica G_{kl} y para F_{kl}

$$G_{kl} = \sum_q^{n/2} \left[2 \langle \chi_i^k \phi_j^q | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j^q \chi_i^l \rangle - \langle \chi_i^k \phi_j^q | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j^l \phi_i^q \rangle \right]$$

$$= \sum_q^{n/2} \sum_r^m \sum_s^m C_{rq} C_{sq} \left[2 \langle \chi_i^k \chi_j^r | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j^s \chi_i^l \rangle - \right.$$

$$\left. - \langle \chi_i^k \chi_j^r | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j^l \chi_i^s \rangle \right]$$

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_r^m \sum_s^m R_{rs} \left[2 \langle \chi_i^k \chi_j^r | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j^s \chi_i^l \rangle - \right.$$

$$\left. \langle \chi_i^k \chi_j^r | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j^l \chi_i^s \rangle \right]$$

Se efectúa después la diagonalización de esta matriz

obteniendo unos vectores propios que son con los que se inicia el nuevo ciclo iterativo, hasta que se termina gracias al criterio de energía o porque el número de ciclos es mayor que NC; por último calcula los coeficientes de los orbitales finales en función de la base χ_k deshaciendo el primer cambio de base.

$$B = C \times A$$

Escribiendo finalmente todas las magnitudes que nos interesan.

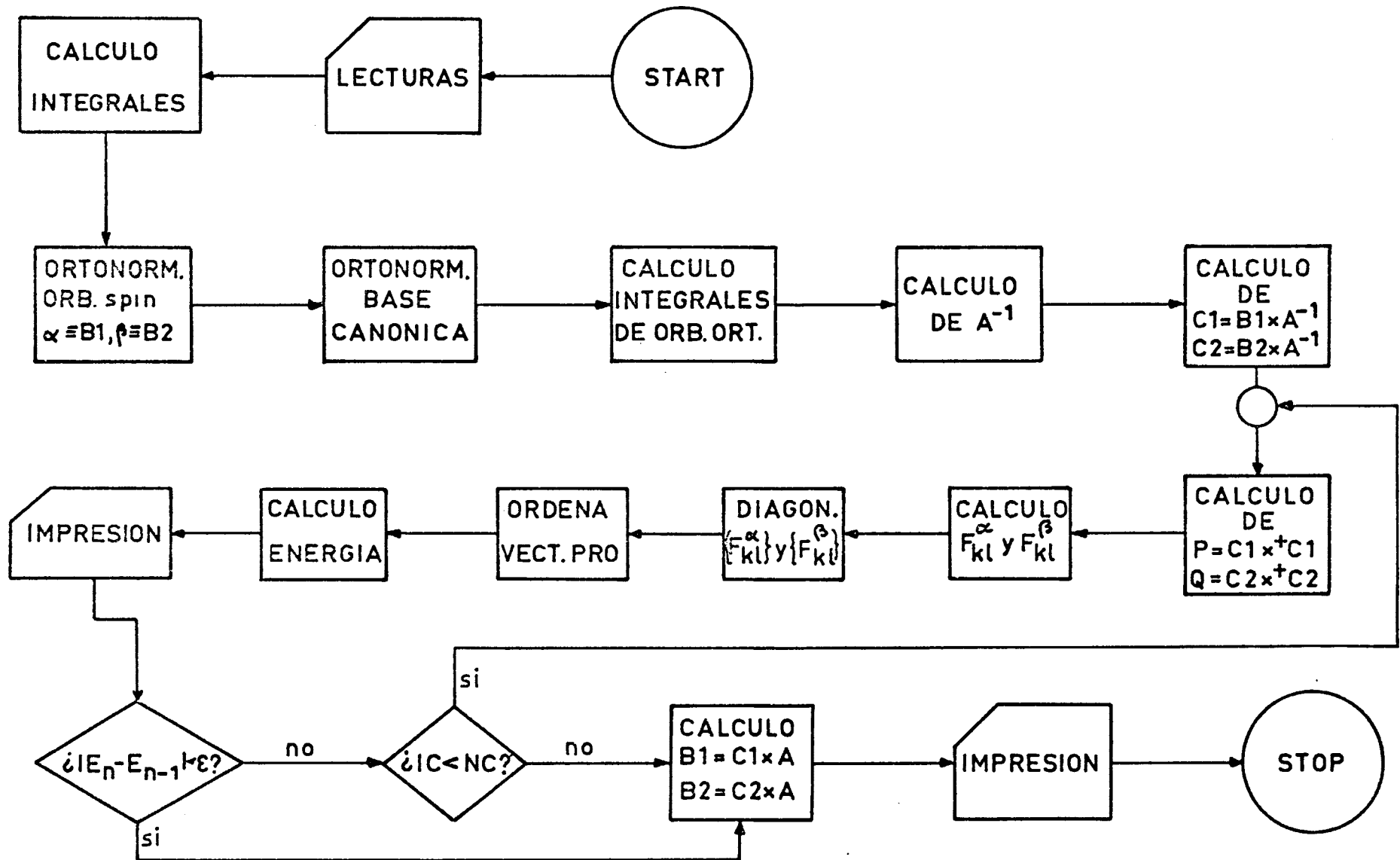
3. Unrestricted Hartree-Fock

De las diferentes posibilidades para escribir este método hemos adoptado una análoga al Restricted Hartree-Fock anterior por ser más rápida.

En este caso el diagrama de flujos coincide con el anterior salvo la diferencia de tener que llevar por separado en todo, los orbitales de spin α y de spin β ; tanto en la lectura de los orbitales de partida como en los diferentes cálculos del proceso iterativo.

Aunque no aparece en el diagrama de flujos, fig. 3, en varias ocasiones hemos adaptado a este programa el cálculo de los orbitales correspondiente a la salida.

DIAGRAMA DE FLUJOS DEL UHF



La expresión de la energía en este caso viene dada por la fórmula {98} en el capítulo III, al describir el método.

4. Métodos Hartree-Fock Semiprojectado y Projectado

El programa de la determinación de las funciones de onda de los dos métodos, es adaptación para moléculas de uno primitivo existente para átomos dentro del laboratorio.

El proceso variacional descrito en (90) es totalmente diferente al utilizado en los programas anteriores. La idea básica está descrita en el capítulo I. Los orbitales se corrigen gracias al espacio virtual.

$$\phi_p = \phi_p^o + \sum_{t=n+1}^m C_{pt} \phi_t^o$$

$$\phi'_p = \phi'^o_p + \sum_{t=n+1}^m C'_{pt} \phi'^o_t$$

donde ϕ_i son los orbitales que describen los electrones de spin α y ϕ'_i son los orbitales que describen los electrones de spin β , y donde los coeficientes C_p y C'_{pt} se hallan mediante un proceso variacional. Al ser introducidos en la función de onda Ψ queda

$$\psi = \psi_0 + \sum_{pt} C_{pt} \psi_0^{p,t} + \sum_{pt} C'_{pt} \psi_0^{p',t'} + \dots$$

donde p varía de 1 a n y t de n+1 a m; $\psi_0^{p,t}$ es el determinante de Slater que resulta de sustituir el orbital de spin α ocupado p, por el virtual t, $\psi_0^{p',t'}$ es lo mismo pero la sustitución se realiza entre orbitales de spin β .

Al introducir esta expresión de ψ en la Energía y al derivar con respecto a C_{pt} dicha energía, la condición de mínimo con respecto a esa variación es

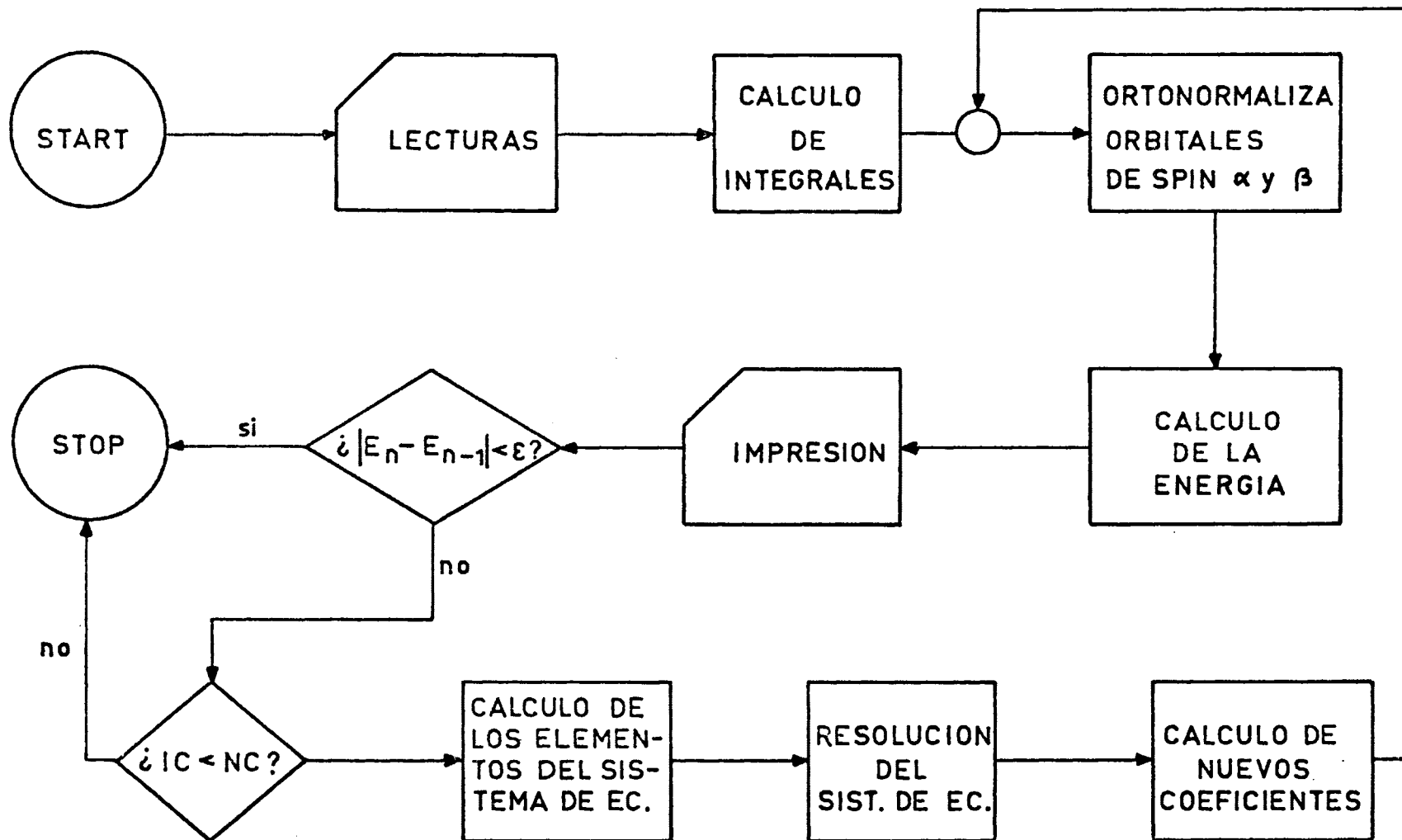
$$\frac{\partial E}{\partial C_{p,t}} = 0$$

$$\begin{aligned} 0 = & \langle \psi_0 | H-E | \psi_0^{p,t} \rangle + \sum_{q,v} \langle \psi_0^{p,t} | H-E | \psi_0^{q,v} \rangle + \\ & + \langle \psi_0 | H-E | \psi_0^{p,t;q,v} \rangle + \sum_{q,v} C'_{q,v} \langle \psi_0^{p,t} | H-E | \psi_0^{q',v'} \rangle \\ & + \langle \psi_0 | H-E | \psi_0^{p,t;q',v'} \rangle + \text{términos de orden superior} \end{aligned}$$

Derivando con respecto a C'_{qv} se obtienen unas ecuaciones semejantes.

Este es un sistema de ecuaciones no lineales, sin

DIAGRAMA DE FLUJOS DEL HPHF Y DEL PHF



embargo si ϕ_p es próximo a ϕ_p^0 , y ϕ_p' próximo a $\phi_p'^0$; los coeficientes $C_{p,t}$ y $C_{p,t}'$ serán pequeños y se podrán despreciar los términos de órdenes superiores. Reemplazando además la energía por el valor de la iteración anterior

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$$

El sistema se convierte en lineal y no homogéneo el cual se resuelve en forma iterativa.

En la autoconsistencia

$$\langle \psi_0 | H-E | \psi_0^{p,t} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_0 | H-E | \psi_0^{p',t'} \rangle = 0$$

que son las ecuaciones generalizadas de Brillouin, que se cumplen en el Hartree-Fock proyectado, en el Semiproyectado y en el Hartree-Fock restringido, convirtiéndose en este último caso en una sola ecuación.

Este procedimiento es enormemente lento y crea un serio problema al estudio de sistemas más complejos atómicos o moleculares con estos métodos. Está actualmente en

vias de realizarse una modificación al proceso variacional, de forma similar al del Unrestricted Hartree-Fock señalado antes.

En el diagrama de flujos, fig. 4, se describe en forma muy general el proceso. La única diferencia entre los métodos Semiprojectado y Projectado es el cálculo de los elementos del sistema de ecuaciones mucho más sencillo en el primer caso.

B. METODO DE EXPANSION Y TIPO DE BASE UTILIZADA

1. Introducción

Todos los programas que hemos utilizado, para determinar funciones de onda y energías dentro de diversos modelos; los hemos realizado dentro del método de expansión del que hemos hablado en el Capítulo I, en este método cada orbital viene expresado como una combinación lineal de m funciones de base:

$$\phi_j = \sum_{i=1}^m C_{ij} \chi_i$$

Hemos dicho antes que si el número de estas funciones de base fuese infinito, estaríamos en la solución correcta del

problema variacional considerado, pero como solo utilizamos un número finito de funciones de base, la solución que encontraremos es sólo aproximada y sería muy importante elegir las funciones de base óptimas, de tal forma que si llamamos ϕ_j^E a la función exacta del problema variacional, la diferencia de ϕ_j^E y ϕ_j sea mínima.

2. Tipos de funciones

Aunque históricamente varios tipos de funciones de base han sido utilizados fundamentalmente hoy se emplean solo dos clases:

- 1) STO (Orbitales tipo Slater)
- 2) GTO (Orbitales tipo Gauss)

De estos dos tipos de orbitales los primeros son mucho mejores para con un menor número de funciones de base acercar ϕ_j a ϕ_j^E . Sin embargo, su utilización tiene grandes problemas debidos a la complejidad del cálculo de las integrales que aparecen al hallar la energía.

Al calcular la energía las integrales más complejas que aparecen son las bielectrónicas cuya expresión es:

$$J_{ij} = \langle \chi_A^i \chi_B^j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_C^i \chi_D^j \rangle$$

donde χ_A^i es una función de base que describe el electrón i y viene centrada en el centro A .

Cuando A, B, C, D son los cuatro distintos o al menos tres de ellos la integración con los orbitales tipo Slater es prácticamente irrealizable, siendo sin embargo realizable con los orbitales tipo Gauss. Es por esto que los orbitales tipo Slater se utilizan tan solo para átomos donde la expansión se realiza centrada en el núcleo, y en moléculas diatómicas donde la expansión se realiza a un centro o a dos centros, siendo ya en el último caso de gran complejidad. También existen cálculos en la literatura científica con otro tipo de moléculas haciendo la expansión de orbitales de Slater a uno y dos centros, pero siendo en este caso moléculas con uno o dos centros muy importantes frente a los otros como en el caso del metano.

3. Elección de la base

Para estudiar el Hidruro de Litio se ha elegido la base de Slater y se han realizado dos tipos de estudio con

expansión a un centro sobre el Litio variando a lo largo de la distancia interatómica y con expansión a dos centros centrados sobre el Litio y el Hidrógeno.

La expresión general de los orbitales de Slater normalizados, es

$$\chi_{n,l,m}^a = \frac{(2a)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-ar} y_l^m(\theta, \phi)$$

donde "a" es el exponente de Slater, n,l,m, son los números cuánticos normales e $y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos. Esta función vendrá centrada en el origen de coordenadas r, θ, ϕ .

Después de elegir el tipo de base en cada caso concreto y partiendo de la técnica doble Zeta, se han llevado a cabo unos cálculos previos con varias funciones de base sin optimizar, dándonos los óptimos

a) a un centro con seis funciones de base centradas en el Litio

1s 1s' 2s 2p 3d 4f

b) a dos centros con seis funciones de base centradas cuatro en el Litio y dos en el Hidrógeno.

1s_{Li} 1s'_{Li} 2s_{Li} 2p_{Li} 1s_H 2p_H

No pudimos hacer cálculos con un número mayor de funciones de base por las limitaciones de tiempo máquina que teníamos.

Los cálculos hechos para determinar las funciones de onda y las energías en los diversos modelos utilizando 6 funciones de base con expansión a un centro, duraban 15 minutos en la Univac 1108, cada vez que se introducía una función de base más, el tiempo se duplicaba. Como el tiempo máximo que nos dejaban usar habitualmente era 15 minutos y los resultados eran muy malos, pedimos al Quantum Chemistry Program un programa que calculaba todas las integrales mono y bielectrónicas a uno y dos centros por integración numérica entre orbitales de Slater normalizados.

Este programa de unas 2.000 fichas perforadas y que ocupaba alrededor de 30.000 posiciones de memoria fué escrito en principio en el Centro de Cálculo del Instituto Tecnológico de Massachusetts por A. C. Switendick y F. J. Corbató y modificado más tarde por Emmett Moore, Washington y Gio Wiederhold del centro de cálculo de la Universidad de California Berkeley.

Este programa fué adaptado como subprograma a todos nuestros métodos para ello tuvimos que modificar varias sub-

rutinas que introducían en memoria de forma diferente a la nuestra las integrales calculadas.

Una vez incluido el cálculo de integrales a dos centros, los programas utilizados llegaron a ocupar la memoria máxima utilizable en la Univac 1108, es decir 65 K. En estas condiciones, un cálculo planteado con seis funciones de base, en capas desdobladas, dura unos 30 minutos.

4. Optimización de las funciones de base

En la expresión de los orbitales de Slater, se ve que existe un parámetro a variable que hay que optimizar dentro de cada método. Aunque existen muchos métodos para esta optimización, dadas las características de los cálculos, hemos elegido dos de estos:

a) Método de tabulación

En este método, se supone que el mínimo se encuentra dentro de la región considerada

$$X_i < x_i < X_i + d_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Se divide entonces la región en r_i intervalos iguales y se calcula la función en cada punto, es decir, se calculan:

$$(r_1 + 1)(r_2 + 1) \dots (r_m + 1)$$

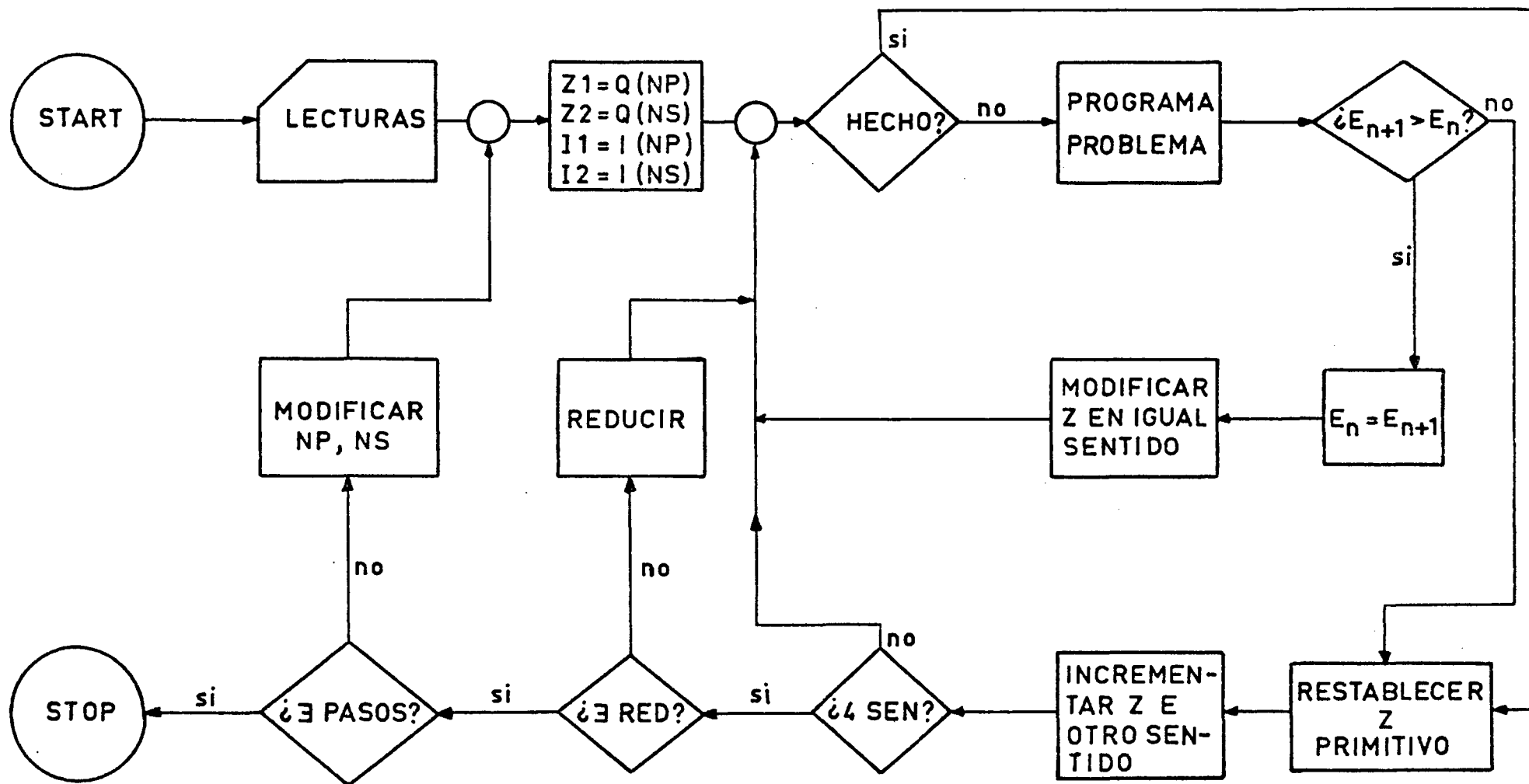
puntos. El valor más pequeño de la función en estos puntos se toma como mínimo.

b) Método de búsqueda con variable alternante.

Este método es uno de los más sencillos métodos lineales (105), en él cada variable independiente se considera por turno, y se modifica hasta que localicemos el mínimo de la función frente a esa variable quedando fijas las otras $m-1$. La búsqueda se realiza paralelamente a cada eje de las n variables.

Nosotros hemos escrito un programa que optimiza primero en dos direcciones que en diagrama de flujos, fig. 5, marcamos como NP y NS, cuando frente a estos dos se ha terminado con una precisión dada por los incrementos, que pueden ser diferentes para cada variable, se optimiza la función frente a otras dos variables y así hasta el final en que hacemos un paso por todas las variables.

También programamos un método simplex que no llegamos a utilizar, pues no era mucho más rentable que el anterior.



La utilización de estos métodos para optimizar dependió del tiempo de cálculo de cada punto. Es lógico pensar que cuando cada punto nos llevaba media hora, el método útil es el de tabulación. Cuando el cálculo de cada punto es de pocos segundos, son muy superiores los métodos secuenciales y lineales, dentro de los métodos de búsqueda directa, que el método de tabulación.

C . DESCRIPCION DE LOS METODOS DE CALCULO EMPLEADOS PARA HALLAR PROPIEDADES MOLECULARES

1. Referentes a la Energía

Se ha utilizado un programa que a partir de las curvas de la energía frente a la distancia interatómica, calcula la distancia de equilibrio, la energía más baja, y la constante de fuerza. Para ello se adapta un polinomio de un cierto grado por el método de mínimos cuadrados, no hemos dibujado el diagrama de flujos de este programa por ser muy sencillo.

2. Referentes a la función de onda.

a. Cálculo del momento dipolar

Para calcular el momento dipolar escribimos un programa, común para el cálculo con los orbitales obtenidos con el de Hartree-Fock restringido, el Hartree-Fock Semiprojectado y el Hartree-Fock proyectado.

En el diagrama de flujos, Fig. 6, se ve que después de las lecturas se calcular las integrales de momento y de

recubrimiento entre las funciones de base cuando estas están centradas en uno o en dos centros. Para hallar las integrales de momento cuando las funciones de base están centradas en puntos diferentes se pasa a coordenadas elípticas y se halla fácilmente que vienen expresadas como constantes por las integrales

$$\begin{aligned} A_n &= \int_1^{\infty} e^{-\alpha \xi} \xi^n d\xi \\ B_n &= \int_{-1}^{+1} e^{-\beta \eta} \eta^n d\eta \end{aligned} \quad \{150\}$$

en estas integrales ξ y η son las coordenadas elípticas expresadas por

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

y donde

$$\alpha = \frac{R}{2} (a + b)$$

$$\beta = \frac{R}{2} (a - b)$$

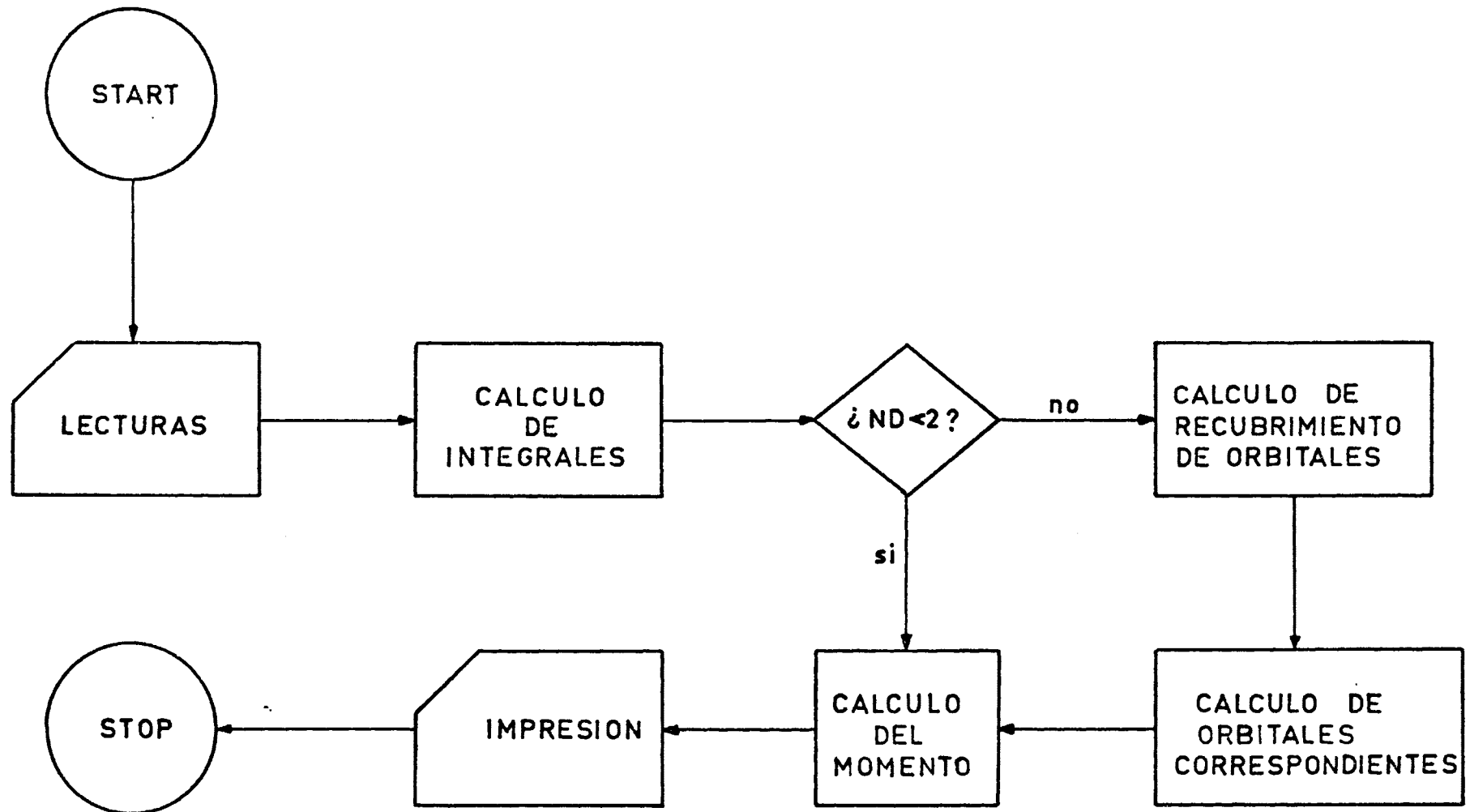
siendo a y b los exponentes de los orbitales de Slater, de los dos orbitales y R la distancia entre los dos centros de expansión.

Para resolver las integrales A_n se consigue una expresión recurrente muy sencilla para cualquier valor de los exponentes de a y b. Para resolver las integrales B_n , cuando a y b son muy diferentes, es decir, para valores de β grandes, se utiliza una expresión recurrente, pero cuando β es pequeña el resultado es muy malo y se resuelven mediante un desarrollo en serie.

Después de hallar las integrales de momento y recubrimiento, según que la variable ND (Número de Determinantes de Slater) valga 1 (para RHF) 2 (para HPHF) y 6 (para PHF) en el caso del Hidruro de Litio; se bifurca el cálculo.

Con los orbitales de Hartree-Fock restringido se calcula el momento dipolar simplemente y después se imprimen los resultados. Con los orbitales obtenidos con los métodos

DIAGRAMA DE FLUJOS DEL CALCULO DEL MOMENTO DIPOLAR



Semiproyectado y Proyectado se hallan primero los Orbitales Correspondientes, calculándose después los momentos dipolares, dado que su expresión es mucho más sencilla utilizando Orbitales Correspondientes para estos dos métodos. En efecto, al anularse varios recubrimientos, se anulan varios términos de la expresión del momento dipolar.

b. Cálculo de $\phi^* \phi$ y matrices densidad de Primer Orden sin Spin

Para de alguna forma visualizar la distribución electrónica, proporcionada por los métodos anteriormente descritos hemos escrito un programa que basado en uno existente en el laboratorio que hallaba la distribución electrónica radial para átomos nos representase en el plano algo en cierta forma equivalente.

Dado un orbital ϕ cualquiera, como la molécula de Hidruro de Litio tiene simetría axial hemos fijado un cierto valor para la coordenada elíptica ϕ y hemos hallado el valor de $\phi(x,y)$ $\phi^*(x,y)$ en una serie de puntos en un plano, exactamente 114 x 48, dadas las dimensiones de las hojas de salida. Desde varios cálculos fijamos la escala y los intervalos que queríamos dibujar; para ello asignamos un símbolo

tipográfico a cada intervalo de valores de $\phi^*(x,y) \phi(x,y)$.

En el caso del método Hartree-Fock Semiproyectado y en el Proyectado, previamente calculamos los orbitales correspondientes.

A partir de $\phi^* \phi$ podemos hallar fácilmente la matriz densidad de primer orden.

En el caso del modelo Hartree-Fock Restringido; cuya función de onda para el Hidruro de Litio es:

$$\psi^{\text{RHF}} = \frac{1}{\sqrt{4!}} |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2|$$

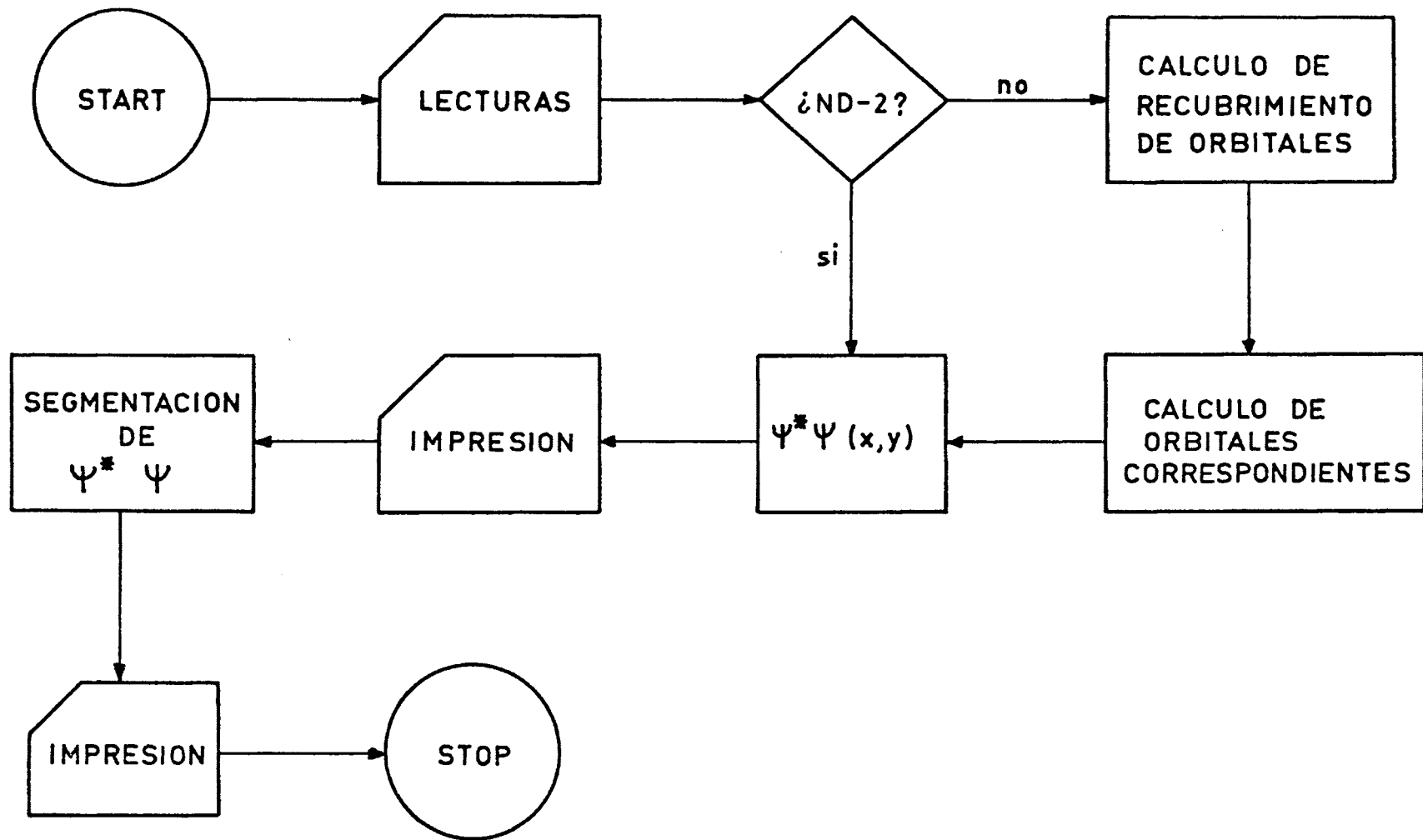
se encuentra fácilmente para la matriz densidad de primer orden la siguiente expresión

$$r(v_1' | v_1) = 2 \phi_1(v_1') \phi_1(v_1) + \phi_2(v_1') \phi_2(v_1)$$

En el caso del método Hartree-Fock Semiproyectado se llega con relativa facilidad también, partiendo de la función normalizada:

$$\psi^{\text{HPHF}} = \frac{1}{\sqrt{4!(1+s_{12}^2 s_{34}^2)}} (|\phi_1 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_4| + |\bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_3 \phi_4|)$$

DIAGRAMA DE FLUJOS DE $\Psi^* \Psi$



donde

$$S_{12} = \langle \phi_1^i | \phi_2^i \rangle$$

a la matriz densidad sin spin, cuya expresión es

$$\begin{aligned} r(v_1' | v_1) = & \frac{1}{1 + s_{12}^2 s_{34}^2} \left[\phi_1(v_1') \phi_1(v_1) + \phi_2(v_1') \phi_2(v_1) + \right. \\ & + \phi_3(v_1') \phi_3(v_1) + \phi_4(v_1') \phi_4(v_1) + 2 \phi_1(v_1') \phi_1(v_1) s_{12} s_{34}^2 \\ & \left. + \phi_3(v_1') \phi_4(v_1) s_{12}^2 s_{34} \right] \end{aligned}$$

CAPITULO V

CAPITULO V

RESULTADOS

A. LA EXPANSION A UN CENTRO

Los primeros cálculos que hicimos para el Hidruro de Litio, tanto en los modelos de Hartree-Fock Restringido, no-Restringido, Semi- proyectado, como Proyectado, los hemos realizado expansionando la base en un solo centro. En este método los spinorbitales se desarrollan en términos de unos orbitales centrados todos en un mismo punto, que puede no coincidir con el núcleo de uno de los átomos.

Comenzamos usando la base que se conoce con el nombre de "doble zeta" con 6 funciones de base, cuyos mejores exponentes fueron:

1s	1s'	2s	2s'	2p	2p'
3,65	2,17	0,8	1,45	0,8	1,5

hemos hallado la energía y la distancia de equilibrio encontrando respectivamente -7,75544 u.a. y 2,795 u.a. ambos resultados muy alejados de los valores experimentales.

También hicimos cálculos con esta base, variando el centro de expansión, hemos visto que la mejor energía no se obtiene cuando el centro de expansión coincide con el Litio sino en un punto próximo a él aunque la variación es muy pequeña; apareciendo valores totalmente sin significado en puntos muy próximos al Litio por dificultades numéricas.

Ya que los resultados eran muy malos con esta base, para elegir convenientemente los elementos de base, hemos hecho un cálculo, dentro de la aproximación Hartree-Fock Restringido, con una serie de posibles combinaciones de orbitales, utilizando siempre los 1s, 1s' y 2s, ya que en caso contrario los resultados eran malísimos.

Las diferentes bases probadas fueron:

1s	1s'	2s	2s'	2p	2p'
1s	1s'	2s	2s'	2p	3d
1s	1s'	2s	2p	2p'	3d
1s	1s'	2s	2p	3d	3d'
1s	1s'	2s	2p	3d	4f

Estos cálculos se realizaron sin apenas optimizar los exponentes de las funciones de base. Los mejores resultados con gran diferencia corresponden a la última base, y

los peores a la primera.

Posteriormente utilizando la última base hemos hallado los mejores exponentes para diferentes distancias interatómicas con los métodos RHF y HPHF y PHF, con esta base que estaba formada por:

1s	1s'	2s	2p	3d	4f
----	-----	----	----	----	----

La distancia de equilibrio nos seguía saliendo demasiado pequeña, en los tres métodos, siendo las energías muy malas.

En la tabla I presentamos la energía y los exponentes de las funciones de base obtenidas a la distancia 3,0157 u.a., para los métodos Hartree-Fock Restringido y Semiproyectado. Vemos en esta tabla que las energías halladas, cuando las comparamos con el límite Hartree-Fock (106) (que se define como la solución exacta numérica de las ecuaciones de Hartree-Fock, lo que equivale a realizar el cálculo dentro del método de expansión con un número infinito de funciones de base) y con el valor experimental (107) son muy malos.

TABLA I

Exponentes Óptimos de los orbitales 1s, 1s', 2s, 2p, 3d, 4f centrados en el Litio, obtenidos con el RHF (Hartree-Fock Restringido) y el HPHF (Hartree-Fock Semiproyectado), cuando la distancia interatómica es 3,0157 u.a., los valores de la energía (en u.a.) hallados con esta base en ambos métodos se comparan con E_{HF} (Límite Hartree-Fock para el LiH) y con la E_{exp} . (Energía experimental).

	1s	1s'	2s	2p	3d	4f
RHF	3,48	2,15	0,74	0,70	0,88	1,15
HPHF	3,58	2,17	0,73	0,68	0,88	1,17

$$E_{RHF} = -7,84687$$

$$E_{HPHF} = -7,86048$$

$$E_{HF} = -7,986878$$

$$E_{exp} = -8,0705$$

El mejor valor de la energía que obtuvimos con el método Hartree-Fock Restrtingido utilizando las 10 funciones de base centradas en el Litio siguientes:

1s(3,65); 1s'(2,17); 2s(0,8); 2s'(1,45); 2p(0,8);
2p'(1,5); 2d(0,95); 4f(1,1); 5g(1,45); 6h(1,5)

fué de -7,88956 u.a.; no pudiendo hacer un cálculo con este número de funciones de base en el método Hartree-Fock Semiproyectado por el gran consumo de tiempo máquina que ello implicaba, como explicábamos en el capítulo IV al hablar de la base.

Finalmente, comprobamos con la expansión a un centro la inestabilidad de la función UHF, en la distancia de equilibrio. Este hecho, como habíamos dicho en el capítulo I, ya había sido apuntado por varios autores entre ellos A. W. Salotto y L. Burnelle (82) y Adams (34), siendo estable a partir de una cierta distancia interatómica.

B. LA EXPANSION A DOS CENTROS

1. Introducción

Dijimos en el apartado anterior que la expansión a un centro no conducía a resultados razonables tanto para los modelos Hartree-Fock Restringido, No-restringido, Semi-proyectado, como Proyectado, que permitiesen hacer una comparación entre dichos modelos. Por ello se optó por expansionar orbitales en términos de unas funciones de base centradas en los dos

núcleos de la molécula; siendo en este caso las integrales entre las funciones de base mucho más complejas de realizar.

Esta base para este tipo de molécula es sin duda la mejor; veremos que para encontrar resultados equivalentes a seis funciones de base de Slater centradas en el Litio y en el Hidrógeno se necesitan del orden de 16 funciones de base del tipo de las funciones de Gauss también expandidas en los dos núcleos.

2. Hartree-Fock Restringido

Comenzando con unos orbitales de partida que fuesen linealmente independientes, hemos optimizado los exponentes de las funciones de base, con los métodos de optimización descritos anteriormente. En las tablas II y III se presentan los mejores exponentes cuando se utilizan para el cálculo 4 y 6 funciones de base, para diferentes distancias interatómicas, la optimización de las funciones de base $1s_{Li}$ y $1s'_{Li}$ es tá realizada con un error de $\pm 0,05$ y las de las funciones $2s_{Li}$ y $1s_H$ con un error de $\pm 0,01$. Esto se ha efectuado así porque las variaciones en los orbitales $1s$ y $1s'$ producían incrementos mucho más pequeños en la energía que la de las funciones $2s_{Li}$ y $1s_H$. La optimización de las funciones $2p_{Li}$ y $2p_H$

se hizo dejando fijos los exponentes de los otros cuatro y va
riando estos con incrementos de $\pm 0,05$.

TABLA II

Exponentes óptimos de las funciones de base $1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$
(centradas en el Litio) y $1s_H$ (centrada en el Hidrógeno), pa-
ra el Hartree-Fock Restringido a diferentes distancias inter-
atómicas.

R(en u.a.)	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$1s_H$
1,5	3,60	2,20	0,50	0,92
2	3,85	2,30	0,60	0,90
2,4	3,85	2,30	0,74	0,88
2,8	3,85	2,30	0,78	0,87
3,0157	3,85	2,30	0,79	0,86
3,2	3,85	2,30	0,79	0,85
3,6	3,85	2,30	0,78	0,84
4	3,85	2,30	0,76	0,83
5	3,85	2,30	0,71	0,79
7	4,00	2,35	0,63	0,78
10	4,00	2,35	0,59	0,76

TABLA III

Exponentes óptimos de seis funciones de base cuatro centradas en el Litio y dos en el Hidrógeno, para el RHF a diferentes distancias interatómicas.

R(en u.a.)	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$2p_{Li}$	$1s_H$	$2p_H$
2,4	3,85	2,30	0,74	1,25	0,88	1,25
2,8	3,85	2,30	0,78	1,15	0,87	1,20
3,0157	3,85	2,30	0,80	1,10	0,86	1,15
3,2	3,85	2,30	0,79	1,10	0,85	1,10
3,6	3,85	2,30	0,78	1,00	0,84	1,05

Se ve en las Tablas II y III que los exponentes de las funciones $1s_{Li}$ y $1s'_{Li}$ permanecen prácticamente constantes con la distancia, siendo solo diferentes a distancias muy cortas o muy grandes. La optimización de las funciones $2s_{Li}$ se ve que pasa por un máximo en la distancia de equilibrio y la del $1s_H$ va disminuyendo al aumentar la distancia, hecho que también ocurre con las funciones $2p$.

En la Tabla IV vemos los coeficientes de los orbitales para 4 y 6 funciones de base, a las distancias interató-

micas 3,0157 y 10 unidades atómicas.

Vemos que el primer orbital tiene como coeficientes más importantes los de las funciones de base del $1s$ y del $1s'$. Mientras que el segundo orbital tiene como coeficientes fundamentales el $2s$ del Litio y el $1s$ del Hidrógeno.

TABLA IV

Coeficientes de los dos orbitales obtenidos con RHF, a las distancias interatómicas 3,0157 y 10, usando 4 y 6 funciones de base para el Hidruro de Litio.

R(en u.a.)	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$1s_H$
3,0157	0,25828	0,76109	-0,00527	0,00172
	-0,00098	-0,16486	0,23359	0,86887
10	0,21538	0,80205	-0,00244	0,00015
	-0,00469	-0,06572	0,44563	0,86845

	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$2p_{Li}$	$1s_H$	$2p_H$
3,0157	0,25753	0,76142	-0,00935	-0,01160	0,01034	0,00162
	0,00124	-0,16292	0,19330	0,11890	0,83399	0,04029

Utilizando 4 y 6 funciones de base expansionadas a dos centros, vemos en las Tablas V y VI los valores de la energía cinética (T), de la energía de Repulsión (Rep) y de la energía Total (E), todas ellas expresadas en unidades atómicas de energía; y también en estas Tablas escribimos bajo el nombre de Virial el valor que toma el cociente de la energía Potencial dividido por la energía cinética cambiado de signo, que si todos los exponentes estuviesen perfectamente optimizados y la distancia interatómica fuese la de equilibrio, tomaría el valor 2.

Vemos al comparar estos valores de la energía con el límite Hartree-Fock, que en el caso de 6 funciones nos separamos menos de un 3×10^{-3} u.a. resultado que ya es bastante bueno, F. R. Burden (89) encuentra con una base formada por 11 funciones de tipo Gauss centradas en el Litio y cinco también de tipo Gauss centradas en el Hidrógeno, una energía ligeramente peor que la nuestra de -7,9830 u.a.; esto nos habla de lo buena que es la base de tipo Slater para esta molécula.

TABLA V

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el RHF utilizando 4 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $1s_H$)

R(en u.a.)	T	Rep.	E	Virial
1,5	8,61708	4,08626	-7,70112	2,11894
2	8,32135	3,85483	-7,88824	2,05491
2,4	8,14727	3,66691	-7,94525	2,02543
2,8	8,03209	3,50698	-7,96632	2,00826
3,0157	7,98240	3,42993	-7,96961	2,00161
3,2	7,94400	3,36732	-7,96964	1,99678
3,6	7,88640	3,25073	-7,96417	1,99024
4	7,84261	3,14870	-7,95448	1,98594
5	7,75937	2,94080	-7,92523	1,97907
7	7,72760	2,70594	-7,87522	1,98125
10	7,71544	2,53551	-7,83109	1,98523

TABLA VI

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el RHF utilizando 6 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $2p_{Li}$, $1s_H$, $2p_H$)

R(en u.a.)	T	Rep.	E	Virial
2,4	8,15041	3,75693	-7,96309	2,02352
2,8	8,03060	3,58692	-7,98183	2,00611
3,0157	7,98058	3,50568	-7,98382	1,99959
3,2	7,94226	3,43847	-7,98294	1,99490
3,6	7,87738	3,30951	-7,97574	1,98767

3. Hartree-Fock Semiprojectado

En las Tablas VII y VIII se encuentran los exponentes óptimos, para diversas distancias interatómicas con cuatro y seis funciones de base respectivamente. Con seis funciones de base solo hemos calculado en seis puntos dado que cada cálculo duraba más de 30 minutos, en la Univac 1108 del Ministe-

rio de Educación y Ciencia.

La optimización en el caso de seis funciones de base es una optimización parcial, hemos tomado los valores de los mejores exponentes hallados con cuatro funciones de base y optimizando después los otros dos exponentes.

TABLA VII

Exponentes óptimos de las funciones de base $1s_{\text{Li}}$, $1s'_{\text{Li}}$, $2s_{\text{Li}}$ (centradas en el Litio) y $1s_{\text{H}}$ (centrada en el Hidrógeno), para el Hartree-Fock proyectado y semiprojectado a diferentes distancias interatómicas.

R(en u.a.)	$1s_{\text{Li}}$	$1s'_{\text{Li}}$	$2s_{\text{Li}}$	$1s_{\text{H}}$
1,5	3,70	2,25	0,57	0,91
2	3,70	2,25	0,66	0,89
2,4	3,70	2,25	0,75	0,88
2,8	3,70	2,25	0,79	0,87
3,0157	3,70	2,25	0,80	0,86
3,2	3,70	2,25	0,80	0,85
3,6	3,70	2,25	0,78	0,84
4	3,70	2,25	0,76	0,83
5	3,70	2,25	0,70	0,81
7	3,70	2,25	0,63	0,78
10	3,70	2,25	0,56	0,76

TABLA VIII

Exponentes óptimos de seis funciones de base, cuatro centradas en el Litio y dos en el Hidrógeno, para el PHF y el HPHF a diferentes distancias interatómicas.

R(en u.a.)	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$2p_{Li}$	$1s_H$	$2p_H$
2,4	3,70	2,25	0,75	1,25	0,88	1,25
2,8	3,70	2,25	0,79	1,15	0,87	1,20
3,0157	3,70	2,25	0,80	1,15	0,86	1,15
3,2	3,70	2,25	0,79	1,10	0,85	1,10
3,6	3,70	2,25	0,78	1,00	0,84	1,05

En la Tabla IX se presentan los coeficientes de los orbitales a las distancias 3,0157 y 10 u.a., A la distancia 3,0157 tanto con seis funciones de base como con cuatro, los orbitales tercero y cuarto son muy semejantes y sus coeficientes más importantes son los de las funciones de base $2s_{Li}$ y $1s_H$, mientras que los orbitales primero y segundo son muy diferentes siendo los principales coeficientes los de las funciones de base $1s_{Li}$ y $1s'_{Li}$ alternativamente. Intentamos buscar a esta distancia otras posibles soluciones realizando un

cálculo con unos orbitales de partida donde el tercero y el cuarto fuesen muy diferentes, pero el programa no convergía.

A la distancia 10, con cuatro funciones de base los orbitales son similares a los existentes a 3,0157, también en este caso intentamos desdoblar los orbitales tercero y cuarto, en este caso si lo conseguimos pero la energía era más alta que para los orbitales que presentamos.

A la distancia 10, con seis funciones de base; cambia radicalmente la forma de los orbitales, los dos primeros se hacen muy semejantes, el tercero es fundamentalmente un $2s_{Li}$ y el cuarto un $1s_H$. En este caso los tres primeros orbitales son muy semejantes a los tres orbitales del átomo de Litio.

TABLA IX

Coeficientes de los cuatro orbitales obtenidos con HPHF, a las distancias interatómicas 3,0157 y 10, usando 4 y 6 funciones de base para el Hidruro de Litio.

R(en u.a.)	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$1s_H$		
3,0157	0,76262	0,25471	0,00147	-0,00825		
	-0,13706	1,08150	0,02330	0,14395		
	-0,03456	-0,08274	0,23636	0,86210		
	0,09219	-0,44684	0,23271	0,86497		
10	0,75963	0,25705	0,00317	0,00260		
	-0,14279	1,10941	0,05197	0,12116		
	-0,03104	-0,01810	0,44253	0,86477		
	0,04355	-0,25761	0,43877	0,85977		
	$1s_{Li}$	$1s'_{Li}$	$2s_{Li}$	$2p_{Li}$	$1s_H$	$2p_H$
3,0157	0,76238	0,25425	-0,00141	-0,00763	-0,00168	0,00343
	-0,13916	1,08397	0,01288	0,00244	0,14981	0,00615
	-0,03084	-0,08484	0,19202	0,10978	0,83643	0,04372
	0,09044	-0,43901	0,19554	0,11957	0,82849	0,03856
10	0,31289	0,71012	-0,02178	-0,00023	0,00008	0,00078
	0,30226	0,70505	-0,00517	-0,00025	0,15681	0,00065
	-0,01195	-0,15646	1,02244	0,00572	0,00950	-0,00445
	-0,04793	-0,11197	0,00099	-0,00037	0,98764	0,00000

En las Tablas X a XI presentamos la energía cinética, la energía de repulsión, y la energía total obtenidas con el HPHF y el cociente de la energía potencial por la cinética, a diferentes distancias interatómicas. Vemos que igual que con el RHF cuando tenemos cuatro funciones de base el mínimo no está en la distancia de equilibrio experimental sino en 3,2 este valor es ya muy próximo al límite de Hartree-Fock y con seis funciones de base lo superamos mucho. Volviendo a ser el mínimo en la distancia de equilibrio.

4. Hartree-Fock Proyectado

Presentamos aquí también, los resultados de estudiar el Hidruro de Litio con el PHF. La optimización en este modelo coincidió totalmente con el Hartree-Fock semiproyectado (HPHF). Los coeficientes de los orbitales obtenidos por el PHF se ven en la Tabla XII siendo muy parecidos a los del HPHF. En las Tablas XIII y XIV presentamos los valores de las energías cinética, de repulsión y total obtenidas con 4 y 6 funciones de base y los valores de la relación entre la energía potencial y cinética; siendo todos los valores muy parecidos a los obtenidos con el HPHF.

TABLA X

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el HPHF, utilizando 4 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $1s_H$).

R(en u.a.)	T	Rep	E	Virial
1,5	8,63692	4,06209	-7,71406	2,11963
2	8,33547	3,82798	-7,90206	2,05485
2,4	8,16411	3,63685	-7,95918	2,02575
2,8	8,05194	3,47962	-7,98031	2,00898
3,0157	8,00258	3,40277	-7,98363	2,00237
3,2	7,96443	3,34027	-7,98368	1,99759
3,6	7,90461	3,22118	-7,97824	1,99077
4	7,86104	3,11923	-7,96857	1,98650
5	7,79295	2,91797	-7,93927	1,98157
7	7,74244	2,67498	-7,88918	1,98140
10	7,72105	2,49253	-7,84482	1,98422

TABLA XI

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el HPHF utilizando 6 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $2p_{Li}$, $1s_H$, $2p_H$)

R(en u.a.)	T	Rep	E	Virial
2,4	8,16857	3,72842	-7,97718	2,02399
2,8	8,04948	3,55879	-7,99589	2,00670
3,0157	8,00167	3,47794	-7,99794	2,00047
3,2	7,95994	3,40884	-7,99706	1,99536
3,6	7,89532	3,27990	-7,98986	1,98817

TABLA XII

Coeficientes de los cuatro orbitales obtenidos con PHF, a las distancias interatómicas 3,0157 y 10, usando 4 y 6 funciones de base para el Hidruro de Litio.

R(en u.a.)	1s _{Li}	1s' _{Li}	2s _{Li}	1s _H
3,0157	0,76241	0,25477	0,00218	-0,00805
	-0,13775	1,08290	0,01895	0,14734
	-0,03102	-0,08948	0,25370	0,85051
	0,08834	-0,44030	0,21625	0,87547
10	0,75948	0,25718	0,00332	0,00258
	-0,14281	1,10959	0,05069	0,12233
	-0,02990	-0,02025	0,45110	0,86002
	0,04244	-0,25558	0,43048	0,86414

	1s _{Li}	1s' _{Li}	2s _{Li}	2p _{Li}	1s _H	2p _H
3,0157	0,76229	0,25425	-0,00144	-0,00814	-0,00144	0,00377
	-0,14007	1,08592	0,01225	0,00395	0,14952	0,00301
	-0,02642	-0,09235	0,19499	0,10546	0,83597	0,05594
	0,08620	-0,43101	0,19274	0,12354	0,82866	0,02672
10	0,32133	0,70178	-0,02079	-0,00028	0,00007	0,00086
	0,29394	0,71319	-0,00581	-0,00025	0,15683	0,00057
	-0,01214	-0,15628	1,02243	0,00572	0,00949	0,00449
	-0,04660	-0,11327	0,00110	-0,00037	0,98764	0,00002

TABLA XIII

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el PHF, utilizando 4 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $1s_H$).

R(en u.a.)	T	Rep	E	Virial
1,5	8,63688	4,06205	-7,71406	2,11963
2	8,33546	3,82796	-7,90207	2,05485
2,4	8,16581	3,63861	-7,95920	2,02596
2,8	8,05181	3,47950	-7,98034	2,00896
3,0157	8,00244	3,40266	-7,98366	2,00235
3,2	7,96429	3,34018	-7,98371	1,99757
3,6	7,90447	3,22110	-7,97827	1,99075
4	7,86091	3,11916	-7,96860	1,98649
5	7,79282	2,91794	-7,93929	1,98155
7	7,74237	2,67497	-7,88919	1,98139
10	7,72099	2,49252	-7,84483	1,98421

TABLA XIV

Valores (en u.a.) de las energías, cinética (T), de repulsión (Rep.) y total (E) y valores de la relación entre la energía potencial y la energía cinética cambiada de signo, del Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas calculados con el PHF utilizando 6 funciones de base ($1s_{Li}$, $1s'_{Li}$, $2s_{Li}$, $2p_{Li}$, $1s_H$, $2p_H$).

R(en u.a.)	T	Rep	E	Virial
2,4	8,16844	3,72824	-7,97724	2,02397
2,8	8,04938	3,55867	-7,99592	2,00669
3,0157	8,00157	3,47785	-7,99796	2,00045
3,2	7,95986	3,40876	-7,99708	1,99535
3,6	7,89525	3,27983	-7,98987	1,98816

C. DISCUSION DEL MODELO HPHF

1. Comparación entre las energías calculadas

Cuando comparamos las Tablas V, VI, X, XI, XIII, XIV se ve que la repulsión es mucho mayor en el RHF que en los otros dos métodos, hecho totalmente esperable, debido a la gran repulsión existente en el RHF por obligar a que parejas de electrones se hallen descritas por el mismo orbital.

También se ve al comparar esas Tablas que en todas el valor del virial pasa por un mínimo próximo a dos precisamente cerca de la distancia de equilibrio.

En la Tabla XV vemos los valores de las energías obtenidas con los tres métodos para diferentes distancias interatómicas, vemos en ellas que el valor que nos proporciona el método HPHF es mucho mejor que el RHF y prácticamente igual que los valores que toma para el PHF.

En la figura 8 vienen representadas las energías obtenidas con los tres modelos utilizando cuatro funciones de base, en ella la curva proporcionada por el HPHF y la del PHF coinciden dada la escala del dibujo, y en la figura 9 hemos representado las curvas obtenidas cuando empleamos 6 funciones de base.

TABLA XVa

Valores de la energía total obtenidos para el Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas con RHF, HPHF, PHF, en la a) con 4 funciones de base; en la b) con 6 funciones de base.

R(en u.a.)	E_{HF}	E_{HPHF}	E_{PHF}
1,5	-7,70112	-7,71406	-7,71406
2	-7,88824	-7,90206	-7,90207
2,4	-7,94525	-7,95918	-7,95920
2,8	-7,96632	-7,98031	-7,98034
3,0157	-7,96961	-7,98363	-7,98366
3,2	-7,96964	-7,98368	-7,98371
3,6	-7,96417	-7,97824	-7,97827
4	-7,95448	-7,96857	-7,96860
5	-7,92523	-7,93927	-7,93929
7	-7,87522	-7,88918	-7,88919
10	-7,83109	-7,84482	-7,84483

TABLA XVb

R(en u.a.)	E_{HF}	E_{HPHF}	E_{PHF}
2,4	-7,96309	-7,97718	-7,97724
2,8	-7,98183	-7,99589	-7,99592
3,0157	-7,98382	-7,99794	-7,99796
3,2	-7,98294	-7,99706	-7,99708
3,6	-7,97574	-7,98986	-7,98987
10	-7,83755	-7,93124	-7,93128

○ HPHF y PHF

● RHF

2

3

4

5

6

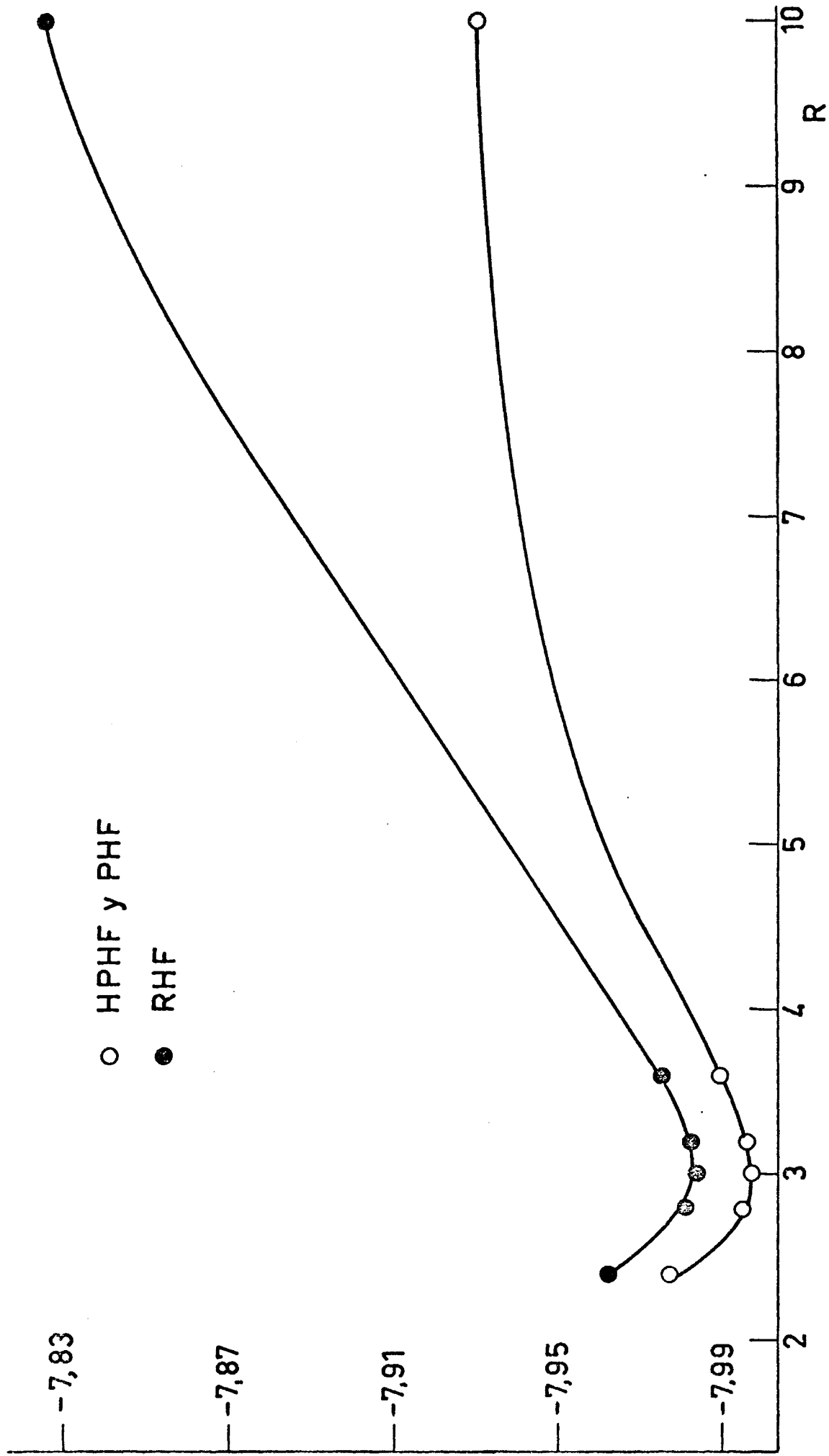
7

8

9

R

1



Es muy chocante ver en la figura 8 que a grandes distancias las curvas que representan a la energía HPHF, PHF y RHF permanecen casi paralelas cuando esperábamos, que a partir de 5 u.a. crecería mucho la diferencia con el RHF. La explicación de esto podíamos quizá encontrarla en los orbitales cuyo desdoblamiento no aumenta con la distancia, hemos intentado a 10 u.a. buscar una solución más baja, cuando usábamos cuatro funciones de base $1s$, $1s'$, $2s$ para el Litio y $1s$ para el Hidrógeno, para ello arrancábamos de diferentes orbitales de partida y lo único que hemos hallado son soluciones con energía más alta, soluciones espureas análogas a las que R. Lefebvre y Y. G. Smeyers (87) y Y. G. Smeyers y L. Doreste (90) habían encontrado para átomos.

A. W. Salotto y L. Burnelle (82) encuentran para el UHF que a partir de 4,5 u.a. la curva de energía frente a la distancia interatómica se separa de la curva que proporciona el RHF dando en el infinito como energía la suma de los átomos neutros de Litio e Hidrógeno. También W. A. Goddard (94) encuentra para el Hidruro de Litio la separación correcta con una función GF que utiliza 4 funciones de base ($1s$, $2s$, $2p$) para el Litio y ($1s$) para el Hidrógeno, nosotros creemos que el hecho de no encontrar esto con nuestras 4 funciones de ba

se es precisamente debido a no ser excesivamente buenas por no tener ningún orbital 2p. Nosotros hemos utilizado la base $(1s_{Li}, 1s'_{Li}, 2s_{Li}, 1s_H)$ como base de partida para ampliar después a $1s_{Li}, 1s'_{Li}, 2s_{Li}, 2p_{Li}, 1s_H, 2p_H)$ con esta base observamos igual que todos los autores antes citados, la separación correcta dentro del PHF y dentro del HPHF; vemos en particular que los orbitales, como dijimos antes, tienden a convertirse en los orbitales del Litio y del Hidrógeno.

En las Tablas XVI damos los valores de la energía de correlación introducida, por el HPHF y el PHF empleando 4 y 6 funciones de base, a diferentes distancias interatómicas.

Haciendo caso a la definición que hemos dado en el capítulo II sobre la energía de Correlación, no sería correcto llamar en estas Tablas energía de correlación a las diferencias entre las energías calculadas con el PHF y el HPHF y las obtenidas con el RHF; pues no hemos tomado la diferencia con el límite Hartree-Fock sino con la energía proporcionada con el método Hartree-Fock Restringido, con el mismo número y tipo de funciones de base. En realidad para hallar la energía de correlación introducida con estos métodos deberíamos hacer algo equivalente a lo que hace Csizmadia (106) al calcular el límite Hartree-Fock para el Hidruro de Litio, es de

TABLA XVIa

Energías de Correlación para el Hidruro de Litio a diferentes distancias interatómicas obtenidas con el HPHF y el PHF a) usando 4 funciones de base y b) 6 funciones de base.

R(en u.a.)	$E_{\text{corr}}^{\text{HPHF}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{PHF}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{PHF}} - E_{\text{corr}}^{\text{HPHF}}$
1,5	1294	1294	0
2	1382	1383	1
2,4	1393	1395	2
2,8	1399	1402	3
3,0157	1402	1405	3
3,2	1404	1407	3
3,6	1407	1410	3
4	1409	1412	3
5	1404	1406	2
7	1396	1397	1
10	1373	1374	1

TABLA XVIb

R(en u.a.)	$E_{\text{corr}}^{\text{HPHF}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{PHF}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{PHF}} - E_{\text{corr}}^{\text{HPHF}}$
2,4	1409	1415	6
2,8	1406	1409	3
3,0157	1414	1416	2
3,2	1412	1414	2
3,6	1412	1413	1

cir una representación gráfica de la energía frente al número de funciones de base y hallar la energía cuando el número de funciones de base tiende a infinito, esto dadas nuestras posibilidades de cálculo es imposible y por eso estimamos mucho más significativas las diferencias que presentamos.

2. Comparación en los resultados de la energía con otros autores

Los átomos de pocos electrones y la molécula de Hidruro de Litio han sido sistemas enormemente estudiados por los investigadores, no existiendo prácticamente ningún método de cálculo nuevo, que no los estudie para probar su validez. Varios de estos métodos son mejores que el HPHF para estudiar estos sistemas atómicos y moleculares pequeños; pero su aplicabilidad está prácticamente limitada sólo a estos sistemas. Tampoco serían comparables nuestros resultados con aquellos obtenidos con cálculos que se hallan dentro del método de expansión y que utilizan una base muy rica, recopilaciones de resultados pueden verse en (108) y en (94) aunque no recogen los cálculos realizados en los 5 últimos años.

En la Tabla XVII vemos nuestros resultados comparados con algunos autores que utilizan el método de Interac-

ción de Configuraciones la función GF y el trabajo de Burden (89) aparecido hace unos meses y que utiliza igual que nosotros el PHF con el mismo proceso variacional pero usando funciones de tipo Gauss con lo que obtiene resultados un poco peores que los nuestros.

TABLA XVII

Energías para el Hidruro de Litio obtenidas con diferentes métodos (en u.a.) a las distancias 3,0157 y 10 (u.a.)

R(en u.a.)	3,0157	10
HF ^(nosotros) (4 f b)	-7,96961	-7,83109
HF ⁽⁸⁹⁾ (16 fb GTO)	-7,9830	
CI ⁽¹⁰⁹⁾ (4 f b)	-7,98361	
HPHF ^(nosotros) (4 f b)	-7,98363	-7,84482
PHF ^(nosotros) (4 f b)	-7,98366	-7,84483
HF ^(nosotros) (6 f b)	-7,98382	-7,83755
GF ⁽⁹⁴⁾ (4 f b)	-7,98499	-7,918725
límite HF ⁽¹⁰⁶⁾	-7,986878	
PHF ⁽⁸⁹⁾ (16 fb GTO)	-7,9970	
HPHF ^(nosotros) (6 f b)	-7,99794	-7,93124
PHF ^(nosotros) (6 f b)	-7,99796	-7,93128
GF ⁽⁹⁴⁾ (6 f b)	-7,999744	
CI ⁽¹⁰⁸⁾ (26 f b)	-8,0561	
Exacto ⁽¹⁰⁷⁾	-8,0704	

3. Peso de la parte quintuplete

Hemos dicho antes al describir el modelo HPHF que la función de onda no era función propia de spin. En nuestro caso será mezcla de una parte singlete y otra quintuplete.

$$\psi^{\text{HPHF}} = C_s \psi_s + C_q \psi_q$$

Gracias a la normalización de ψ^{HPHF} y como no existe elemento de matriz entre ψ_s y ψ_q con el operador hamiltoniano, se halla para C_q

$$C_q = \frac{\langle \psi_s | H | \psi_s \rangle - \langle \psi^{\text{HPHF}} | H | \psi^{\text{HPHF}} \rangle}{\langle \psi_s | H | \psi_s \rangle - \langle \psi_q | H | \psi_q \rangle}$$

Hemos hallado gracias a esta expresión el coeficiente C_q a diferentes distancias interatómicas, siendo a lo largo de todos los puntos hallados inferior a 0,0015 siendo su valor en la distancia de equilibrio con 4 y 6 funciones de base

$$C_q^4 = 0,001331$$

$$C_q^6 = 0,001277$$

Vemos pues que la función ψ^{HPHF} es caso pura de spin a lo largo de todas las distancias interatómicas lo que explica su estabilidad.

D. MAGNITUDES CALCULADAS

1. Con respecto a la energía

Hemos hallado la constante de fuerza (en $\text{mdyn}/\text{\AA}$) la distancia de equilibrio y la energía más baja utilizando los valores de la energía del Hidruro de Litio hallados con el RHF, HPHF y PHF cuando se usan cuatro y seis funciones de base.

Aunque la constante de fuerza se podría hallar por derivación directa de la energía, como hace S. Bratoz (110) para las moléculas de H_2 y LiH , nosotros hemos ajustado un polinomio de grados 3, 4, 5 a los puntos de las gráficas (Energías frente a distancias interatómicas) proporcionadas por los tres métodos.

En la Tabla XVIII presentamos los resultados para los tres métodos cuando se utilizan polinomios de grados 3, 4 y 5, y cuando 11 puntos cuando los orbitales son combina-

TABLA XVIII

K (constante de fuerza en $\text{mdyn}/\text{\AA}$), R (distancia de equilibrio en u.a.), E (Energía mínima en u.a.), usando polinomios de grados 3, 4, 5; para 11 puntos hallados con RHF, HPHF y PHF utilizando 4 funciones de base.

grado	Pol.	3	4	5
RHF	K	0,856	1,557	1,557
	R	3,967	3,261	3,007
	E	-7,98655	-7,98054	-7,97315
HPHF	K	0,872	1,557	1,572
	R	3,969	3,261	3,007
	E	-8,00073	-7,99465	-7,98724
PHF	K	0,872	1,557	1,572
	R	3,969	3,261	3,007
	E	-8,00076	-7,99468	-7,98724

ciones lineales de 4 funciones de base; los resultados son bastante malos especialmente cuando se utiliza un polinomio de grado 3.

En la Tabla XIX los cálculos se han hecho con solo 5 puntos alrededor de la distancia de equilibrio y utilizando en los cálculos de la energía solo 4 funciones de base.

Por último en la Tabla XX presentamos los cálculos hechos con 5 puntos alrededor de la distancia de equilibrio, siendo obtenidos estos puntos con 6 funciones de base, los resultados son muy buenos estando muy cerca cuando el polinomio es de grado 4 de la constante de fuerza experimental del Hidruro de Litio que es $1,026 \text{ m dyn}/\text{\AA}$.

TABLA XIX

K (constante de fuerza en $\text{mdyn}/\text{\AA}$), R (distancia de equilibrio en u.a.), E (Energía mínima en u.a.), usando polinomios de grados 3, 4; para 5 puntos hallados con RHF, HPHF y PHF utilizando 4 funciones de base

grado	Pol.	3	4
RHF	K	1,074	0,965
	R	3,097	3,108
	E	-7,96993	-7,96989
HPHF	K	1,074	0,965
	R	3,099	3,110
	E	-7,98396	-7,98392
PHF	K	1,074	0,965
	R	3,099	3,110
	E	-7,98399	-7,98395

TABLA XX

K (constante de fuerza en $\text{mdyn}/\text{\AA}$), R (distancia de equilibrio en u.a.), E (Energía mínima en u.a.), usando polinomios de grados 3, 4; para 5 puntos hallados con RHF, HPHF y PHF utilizando 6 funciones de base.

grado	Pol.	3	4
RHF	K	1,199	1,028
	R	3,022	3,027
	E	-7,98395	-7,98382
HPHF	K	1,199	1,043
	R	3,025	3,028
	E	-7,99805	-7,99795
PHF	K	1,199	1,043
	R	3,024	3,028
	E	-7,99807	-7,99797

2. Con respecto a la función de onda

a. Momento Dipolar

Hemos calculado el momento dipolar (en Debyes) con las funciones de onda obtenidas con el RHF, HPHF y PHF a las diferentes distancias interatómicas usando 4 y 6 funciones de base.

En la Tabla XXI vemos los momentos dipolares hallados con funciones de onda construidas con 4 funciones de base, se ve que en los tres métodos que su crecimiento es de forma lineal.

En la Tabla XXII se ven los momentos dipolares hallados con funciones de onda construidas con 6 funciones de base, se ve que mientras el momento dipolar obtenido por el RHF crece linealmente con la distancia en el HPHF y en el PHF tiende a cero, esta es quizá una de las formas más claras de ver el diferente comportamiento de estos métodos cuando se rompe la molécula, mientras en el RHF se separan en forma de iones (lo que constituye uno de sus principales defectos) en el PHF y en el HPHF la separación es en átomos neutros, hecho que ya habían encontrado para el método de In

TABLA XXI

Momento dipolar (en Debyes) a diferentes distancias inter-atómicas del Hidruro de Litio, obtenido con RHF, HPHF, PHF utilizando 4 funciones de base

R(en u.a.)	RHF	HPHF	PHF
1,5	-4,49453	-4,66025	-4,60972
2	-5,23343	-5,47593	-5,42629
2,4	-5,62165	-5,82778	-5,77721
2,8	-5,91931	-6,11798	-6,07166
3,0157	-6,13586	-6,33485	-6,28942
3,2	-6,35076	-6,55059	-6,50514
3,6	-6,75055	-6,95009	-6,90654
4	-7,19750	-7,39922	-7,35509
5	-8,68712	-8,62368	-8,57891
7	-11,12854	-11,36307	-11,31654
10	-14,88653	-15,26010	-15,20362

TABLA XXII

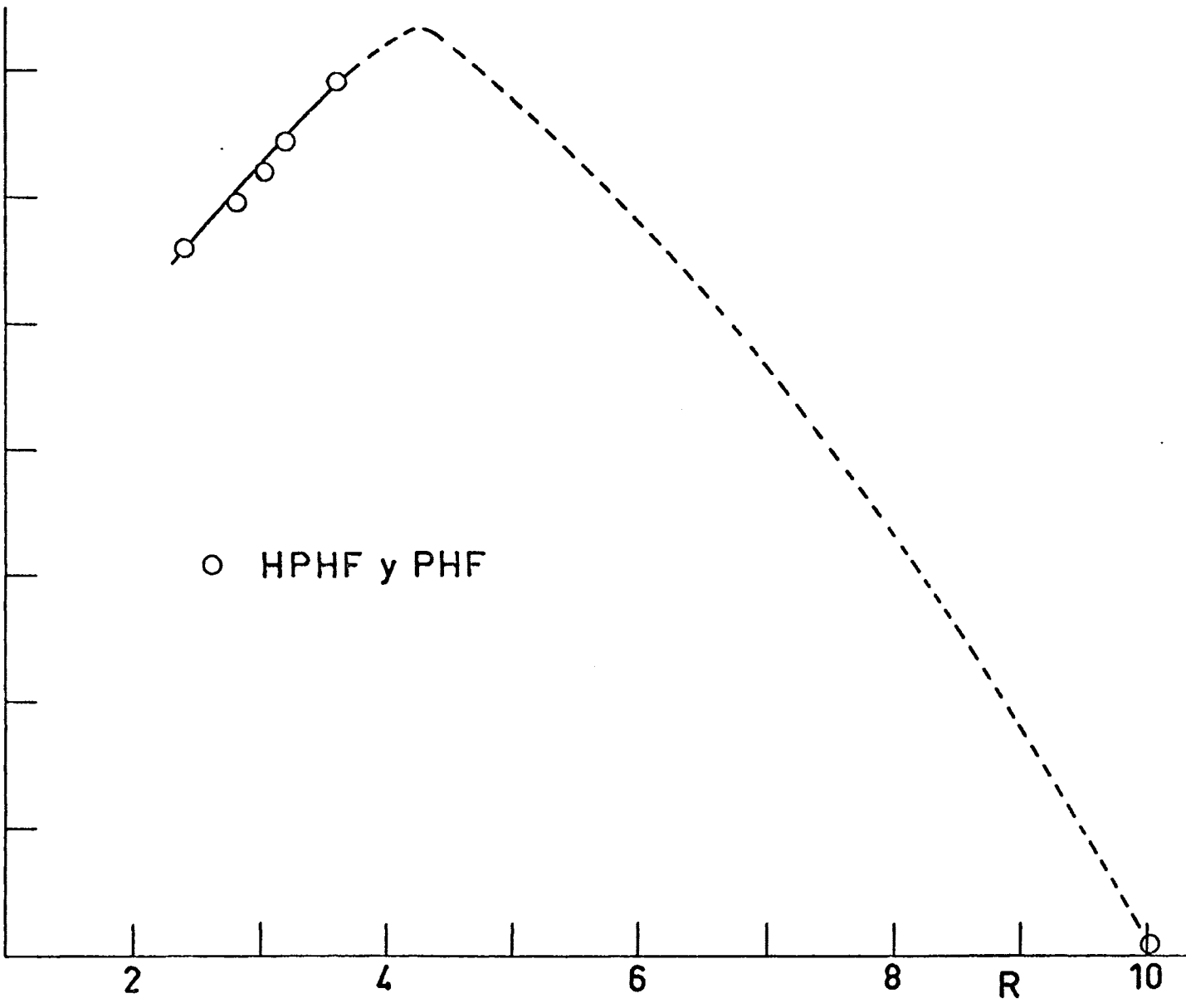
Momento dipolar (en Debyes) a diferentes distancias interatómicas del Hidruro de Litio, obtenido con RHF, HPHF, PHF utilizando 6 funciones de base.

R (en u.a.)	RHF	HPHF	PHF
2,4	-5,42587	-5,61550	-5,57631
2,8	-5,78737	-5,97864	-5,93811
3,0157	-6,03687	-6,22253	-6,18125
3,2	-6,26539	-6,46005	-6,41832
3,6	-6,73360	-6,93227	-6,88965
10	-25,46343	-0,07122	-0,06939

teracción de Configuraciones A. M. Karo y A. R. Olson (111) al estudiar el Hidruro de Litio.

En la figura 10 vemos la variación del momento dipolar obtenido con HPHF cuando la función de onda está construida con 6 funciones de base.

Tanto en el RHF como en el HPHF como en el PHF, los valores del momento dipolar hallado a la distancia de equilibrio son bastante próximos a -5,882 Debyes que es el valor experimental.



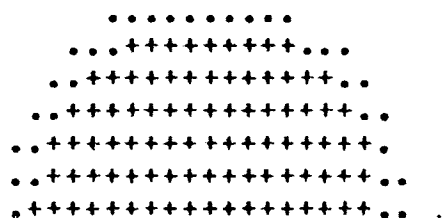
b. Distribución Electrónica

Para visualizar de alguna forma a los orbitales obtenidos con los diversos métodos, hemos escrito un programa que hallaba en una red cuadriculada el valor de $\phi(x,y)$ $\phi^*(x,y)$, para cada orbital; al comparar los orbitales obtenidos con el RHF y los obtenidos con el HPHF y PHF, se halla que el segundo del RHF es prácticamente idéntico al tercero y el cuarto de los obtenidos con el HPHF y con el PHF; estos orbitales han sido obtenidos en ambos casos con 6 funciones de base.

También dibujamos la matriz densidad gracias a las expresiones dadas en el capítulo IV de forma análoga a como lo hace P. Politzer and R. E. Brown (112) con el método de Interacción de Configuraciones.

UNION DEL HIDRURO DE LITIO OBTENIDA CON EL HPHE A R#3.0157

DISTRIBUCION ELECTRONICA DEL PRIMER ORBITAL

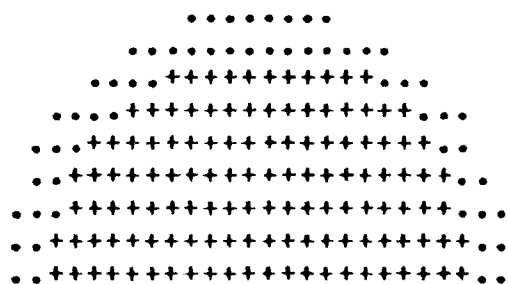


Li

H

UNION DEL HIDRURO DE LITIO OBTENIDA CON EL HPHE A R#3.0157

DISTRIBUCION ELECTRONICA DEL SEGUNDO ORBITAL



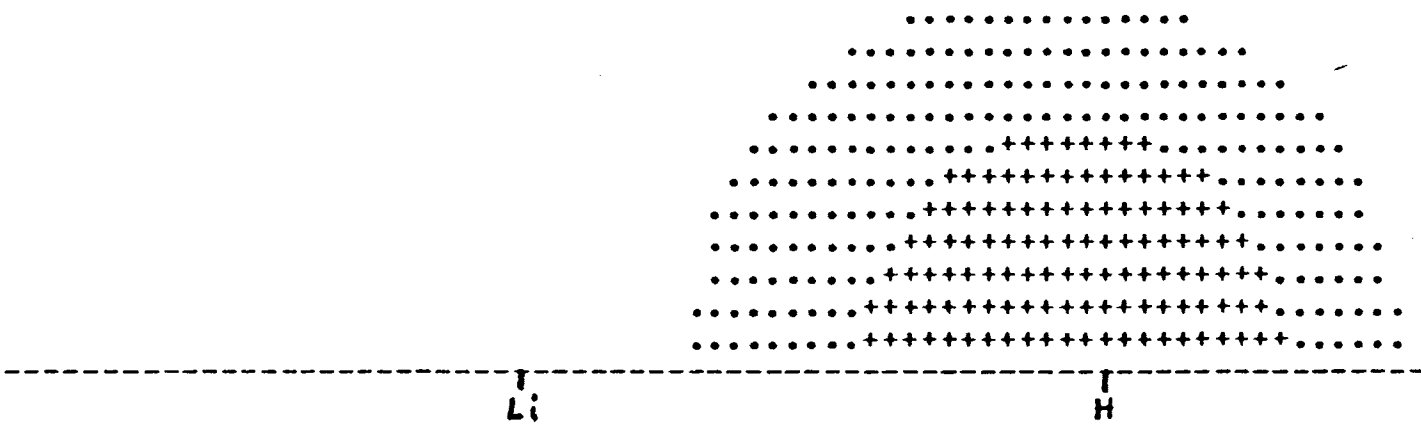
Li

H

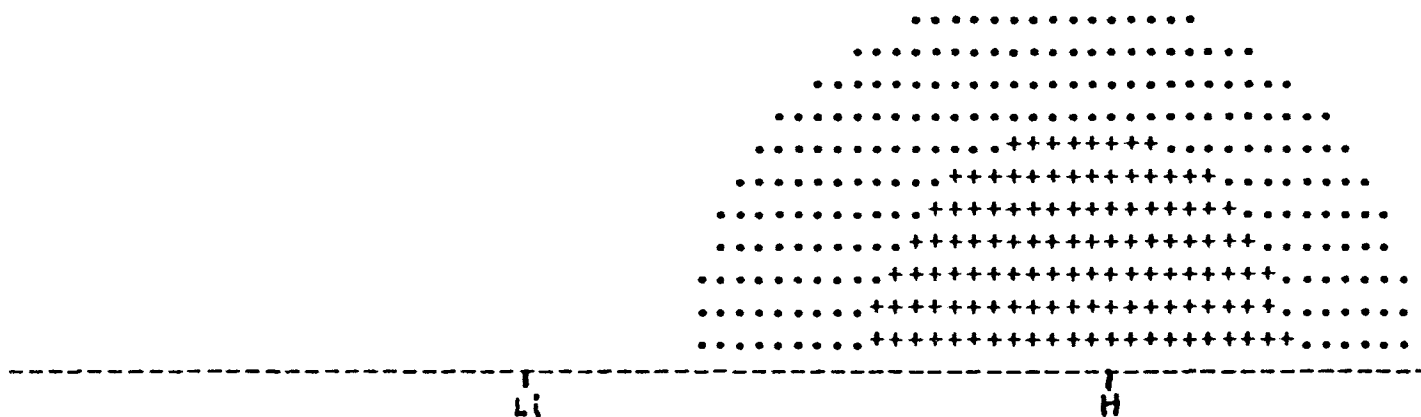
EN Z # 0.10000 ESCALA EN Y # 0.15625 FACTOR DE ESCALA # 0.02000

INCION DEL HIDRURO DE LITIO OBTENIDA CON EL HPHE A R#3.0157

DISTRIBUCION ELECTRONICA DEL TERCER ORBITAL

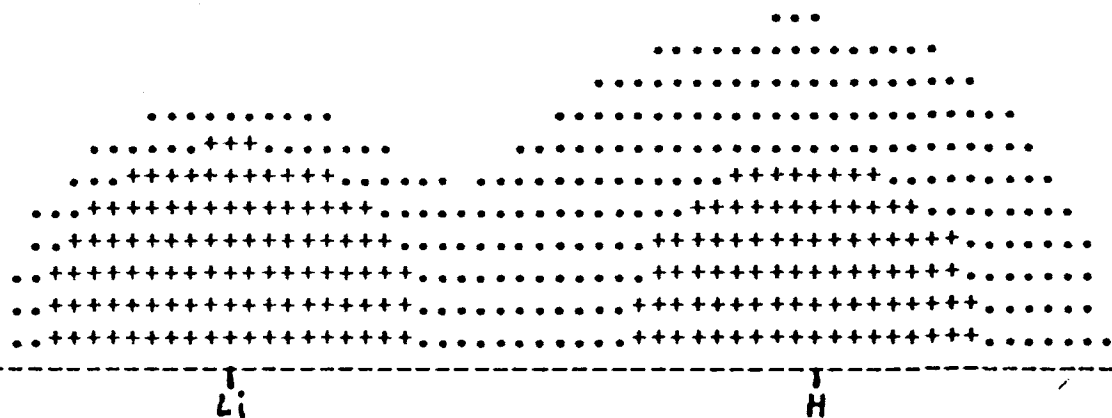


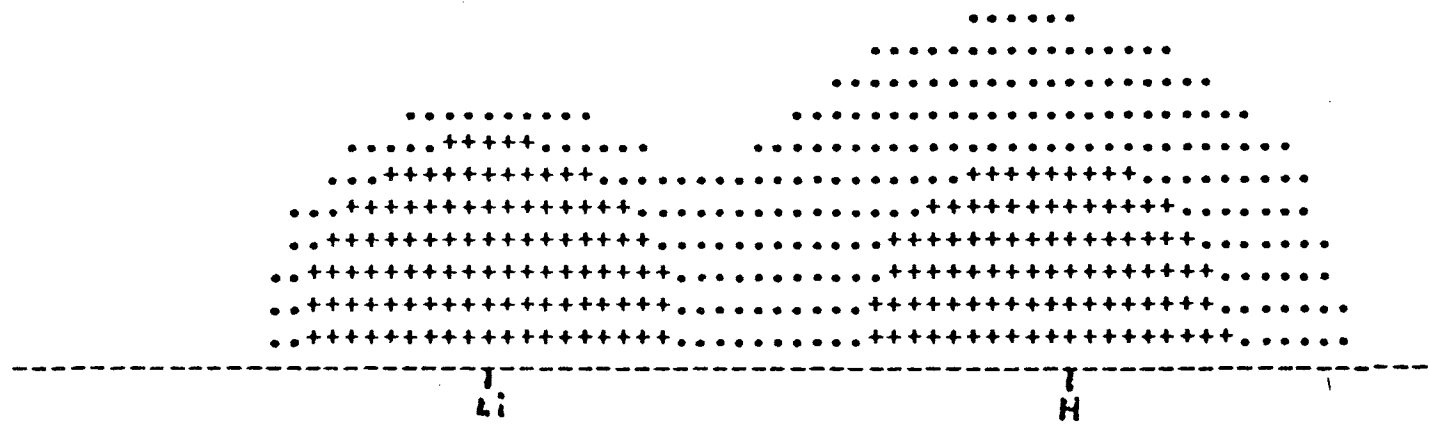
DISTRIBUCION ELECTRONICA DEL CUARTO ORBITAL



FN Z # 0.10000 ESCALA FN Y # 0.15625 FACTOR DE ESCALA # 0.02000

TRIZ DENSIDAD DE PRIMER ORDEN OBTENIDA CON EL RHE A R#3,0157





RESUMEN Y CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1) Se ha sentado a grandes rasgos las bases del cálculo variacional con el fin de enfocar la teoría del Campo Autoconsistente de Hartree y Hartree-Fock desde un punto de vista variacional.
- 2) Se ha hecho una revisión de las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock en sus aspectos fundamentales, tanto para sistemas de capas cerradas como abiertas. Con este fin, se estudia la obtención de las ecuaciones de Hartree y de Hartree-Fock y se analizan las propiedades de los operadores correspondientes, subrayando que algunas supuestas propiedades de dichos operadores no pueden demostrarse de una manera general.
- 3) Enfocando el modelo de Hartree-Fock habitual, desde un punto de vista variacional, se comprueba que dicho modelo no es sino un caso particular de un modelo más general, en el cual se ha introducido por comodidad ciertas restricciones.
- 4) Se estudian los métodos existentes para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, dentro de la aproximación del método de expansión, prestando especial interés a los métodos de Roothaan y de Lefebvre.

5) Se define el concepto de correlación electrónica, y se pasa revista a las diversas aproximaciones existentes para introducir dicha correlación, estudiando particularmente el método de Interacción de Configuraciones, de Funciones Correladas y los métodos relacionados con la Teoría de Orbitales Localizados.

6) A partir de una nueva definición de la función Hartree-Fock totalmente general, se estudian las varias generalizaciones existentes para introducir la correlación electrónica, como la función Hartree-Fock no restringida (UHF), la función Hartree-Fock proyectada (PHF) y la función Hartree-Fock semiproyectada (HPHF). Siendo la función más general una que no tuviese ni restricciones espaciales ni de spin.

7) Se da una expresión, cuando se utilizan orbitales correspondientes, de la matriz densidad de primer orden sin spin, para la función de onda semiproyectada correspondiente a un sistema de 4 electrones.

8) Se escriben y ponen a punto sendos programas para la determinación de la función de onda RHF y UHF, dentro del esquema de Lowdin, que presenta la ventaja de una gran rapidez, frente a los existentes en el Laboratorio.

9) Se adapta a estos programas así como a los programas para determinar las funciones HPHF y PHF, previamente reformados para estudiar sistemas moleculares, un programa que calcula todas las integrales a uno y dos centros.

10) Con los programas RHF, HPHF y PHF se determina para el Hidruro de Litio las funciones de onda correspondientes a diferentes distancias interatómicas, comprobando que el método HPHF conduce a energías muy próximas a las del PHF y mucho mejores que las del RHF a todas las distancias interatómicas. siendo además las funciones HPHF funciones casi puras de spin.

11) A partir de los valores de la energía en función de la distancia, se calcula en las tres aproximaciones la constante de fuerza, encontrando un valor muy de acuerdo con los experimentales en los tres métodos.

12) Se escribe y se pone a punto un programa de dibujo para representar la distribución electrónica por orbital en las aproximaciones RHF, HPHF y PHF; utilizando los resultados anteriores, se encuentra a la distancia 3,0157 u.a. una distribución electrónica totalmente idéntica entre el segundo orbital del RHF y el tercero y el cuarto del HPHF y del PHF; siendo muy diferente los dos primeros del HPHF y PHF con el primer orbital RHF.

13) Se escribe y pone a punto un programa que representa la matriz densidad de primer orden, en las aproximaciones anteriores, a la distancia 3,0157 u.a., son muy parecidas en todos los métodos.

14) Se escribe y pone a punto un programa que calcula el momento dipolar en los tres métodos; con él hallamos el momento dipolar a varias distancias, y se vé cuando la base es buena que mientras con el RHF el Hidruro de Litio se separa en iones creciendo el momento dipolar con la distancia, con los otros dos métodos a la distancia 10 u.a. es prácticamente nulo, lo que nos dice que la separación es en átomos neutros.

Los valores del momento dipolar en la distancia de equilibrio están en buen acuerdo con los valores experimentales.

15) Se ve con todo lo anterior que nuestro método en estudio el HPHF es aplicable a moléculas, dando valores para la constante de fuerza, distancia de equilibrio, momento dipolar muy acordes con los valores experimentales y prediciendo el comportamiento correcto a grandes distancias. Teniendo como gran ventaja frente a otros métodos que introducen corrección electrónica el no complicarse demasiado al crecer el número de electrones.

APENDICES

APENDICE I

Determinante de Slater

Vamos a introducir varias definiciones útiles (113) para llegar al concepto de determinante de Slater y ver las reglas para simplificar las integrales con determinantes de Slater.

Se llama aplicación multilineal f entre dos espacios vectoriales donde el espacio origen es un producto de n espacios vectoriales $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n$, una aplicación que es lineal frente a los vectores de todos los espacios vectoriales X_i , es decir que conserva las combinaciones lineales:

$$f(\phi_1, \dots, \lambda\phi_i + \mu\phi_i', \dots, \phi_n) = \lambda f(\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_n) + \mu f(\phi_1, \dots, \phi_i', \dots, \phi_n)$$

Se llama transformada de una aplicación por una sustitución $\sigma \in \mathcal{S}_n$ a otra aplicación representada por s f que hace corresponder a $(\phi_1, \dots, \phi_n) \in E_1 \times E_2 \times \dots \times E_n$ el elemento $f(\phi_{\sigma(1)}, \dots, \phi_{\sigma(n)})$ que pertenece a F .

Es evidente que si f es multilineal sf también lo será y además $s_2(s_1 f) = (s_2 s_1) f$.

Se llama aplicación multilineal antisimétrica si para cualquier sustitución que pertenezca a las n sustituciones de n elementos

$$sf = P(\sigma) f$$

tomando $P(\sigma)$ el valor $+1$ ó -1 según la paridad de la sustitución; en el caso de una trasposición (sustitución que solo cambia dos elementos) $P(\sigma)$ valdrá -1 .

Se llama antisimetrizada de una función multilineal a la función Af definida como

$$Af(\phi_1, \dots, \phi_n) = \sum_{\sigma \in S} P(\sigma) f(\phi_{\sigma(1)}, \dots, \phi_{\sigma(n)})$$

Es fácil ver que la antisimetrizada de una función cualquiera es una función antisimétrica, ya que al transformar la antisimetrizada de una función por una trasposición el signo cambia (113).

En nuestro caso la función que tenemos es un producto de spinorbitales $f(\phi_1, \dots, \phi_n) = \psi = \psi_1^1 \psi_2^2 \dots \psi_n^n$.

Para introducir el concepto de determinante de Sla-

ter, podemos considerar cada ψ_i como perteneciente a un espacio solo vectorial.

Cuando aplicamos el antisimetrizador nos quedan una serie de términos que provienen de un desarrollo formal de un determinante, que se conoce con el nombre de determinante de Slater; a este se le multiplica por un factor de normalización que es $(n!)^{-1/2}$, lo representamos pues por

$$\mathcal{A}\Psi = \frac{1}{n!} \mathcal{A}\Psi = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in G} P(\sigma) \psi_{\sigma(1)}^1 \cdots \psi_{\sigma(n)}^n \quad \{151\}$$

Dado que un operador de sustitución es hermitico $\sigma^+ = \sigma^{-1}$ baste ver las matrices que les representan, el antisimetrizado de una función también lo será.

En estos spinorbitales el subíndice habla de la función y el superíndice nos dice el electrón descrito por él, si olvidamos los efectos magnéticos se descompone en un orbital molecular y una función de spin (15)

$$\begin{aligned} \psi_k^\mu &= \psi_k(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) = \phi_i(k) (x^\mu, y^\mu, z^\mu) \eta_k(s^\mu) = \\ &= \phi_i^\mu(k) \eta_k^\mu \end{aligned} \quad \{152\}$$

el subíndice i marca el orbital que le corresponde al spinor bital k que no tienen porqué coincidir, siendo en el caso particular de capa cerrada la mitad.

Es muy fácil ver que una condición necesaria y suficiente para que una función p veces lineal sea antisimétrica es que sea alternada, (es decir, nula cuando se aplica a dos vectores iguales) esto nos implica que la función p veces lineal y antisimetrizada de un espacio vectorial toma el valor nulo para todo sistema de p vectores linealmente dependientes.

Si aplicamos dos veces el antisimetrizador a una función Ψ queda $A(A\Psi) = n! A\Psi$ y con el factor de normalización quedará $\mathcal{A}(\mathcal{A}\Psi) = A\Psi = n! \mathcal{A}\Psi$.

Vamos a ver algunas reglas útiles para calcular las integrales en que intervienen funciones de onda que son determinantes de Slater (92).

1) En el cálculo de las integrales entre determinantes de Slater basta considerar un solo determinante y una función producto, multiplicando la integral por una constante $\sqrt{n!}$

$$\langle A \Psi_1 | H | A \Psi_2 \rangle = \langle A^2 \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \sqrt{n!} \langle A \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle \quad \{153\}$$

La primera igualdad es cierta gracias a ser A hermítico y conmutar con H (pues H es completamente simétrico con respecto a las coordenadas de los electrones).

La segunda igualdad es debida a la cuasi - idempotencia del operador.

Si construimos los determinantes de Slater con spinorbitales ortonormales tendremos:

2) Cuando el operador es una constante y los dos determinantes están contruídos con spinorbitales idénticos basta considerar las dos funciones productos; si se diferencia en un spinorbital, la integral es nula.

$$\langle A \Psi | C | A \Psi \rangle = C \langle A^2 \Psi | \Psi \rangle = C \sqrt{n!} \langle A \Psi | \Psi \rangle = C \langle \Psi | \Psi \rangle \quad \{154\}$$

La tercera igualdad es cierta, pues todas las sustituciones posibles, salvo la identidad, harán que al integrar sobre cada electrón la integral sea cero por ser ortonormales los spinorbitales.

3) Cuando el operador sea suma de operadores mono-

electrónicos F_i para que la integral no sea nula es necesario que o los determinantes tengan todos sus spinorbitales idénticos o que sólo difieran en uno.

$$\sum_i \langle A \psi_1 | F_i | A \psi_2 \rangle = \sum_i \langle \phi_i | F_i | \phi_i' \rangle \quad \{155\}$$

Debiendo ser ϕ_i y ϕ_i' del mismo spin porque de otro modo se anularía al integrar sobre él (ya que partimos de que F_i no actúa sobre dichas variables).

4) Cuando el operador es suma de operadores bielectrónicos; los determinantes pueden diferenciarse hasta en dos spinorbitales sin anular la integral, los spinorbitales de un mismo electrón tendrán que tener sin embargo el mismo spin para no anularse.

La integral tendrá pues dos términos uno con diagonales principales y otro con todas las posibles trasposiciones.

$$\langle A \psi_1 | H_{ij} | A \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | H_{ij} | \psi_2 \rangle - \sum_{t \neq i} \langle t \psi | H_{ij} | \psi \rangle$$

APENDICE II

Matriz Densidad

1. Introducción

Se define el operador densidad ρ_k para un sistema descrito por la función de onda ψ_k en la notación de Dirac por:

$$\rho_k = |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$$

Este operador es hermítico y por ser $|\psi_k\rangle$ normalizado, idempotente; este operador es un proyector sobre el estado ψ_k .

En la representación de Schrödinger la matriz densidad vendrá dada por un operador integral

$$\rho_k \phi(\tau) = \int \rho_k(\tau' | \tau) \phi(\tau) d\tau$$

siendo

$$\rho_k(\tau' | \tau) = \psi_k(\tau') \psi_k^*(\tau)$$

donde $\rho_k(\tau' | \tau)$ es la matriz densidad de orden N; τ es el cono

junto de coordenadas espaciales y de spin. Los elementos diagonales de ρ_k son la densidad de probabilidad usual:

$$\rho_k(\tau|\tau) = \psi_k(\tau) \psi_k^*(\tau) = |\psi_k(\tau)|^2$$

El valor esperado de un operador F está dado por:

$$\langle \psi_k | F | \psi_k \rangle = \int F \rho_k(\tau'|\tau) d\tau$$

Al hallar esta integral se utiliza el convenio de que F actúa sólo sobre las variables sin prima, y a posteriori se hace $\tau' = \tau$, pero antes de integrar.

Este valor esperado también se puede expresar como la traza de la matriz siguiente:

$$\langle \psi_k | F | \psi_k \rangle = T_r \left[F \rho_k(\tau'|\tau) \right]$$

Donde la traza se interpreta siguiendo a Mc Weeny (114) como

$$T_r(A) = \int A(1, \dots, N | 1', \dots, N')_{1' \rightarrow 1, \dots, N' \rightarrow N} d\tau_1 \dots d\tau_N$$

Siendo A una matriz cualquiera.

De igual forma se puede definir la matriz de transición, siendo la transición entre los estados ortogonales ψ_I y ψ_{II}

$$\rho_{I II}(\tau' | \tau) = \psi_I(\tau') \psi_{II}^*(\tau)$$

En el método de expansión un orbital viene expresado como combinación lineal de unas funciones de base.

$$\psi(\tau) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\tau) C_{\mu} = \Phi C$$

En este caso la matriz densidad será

$$\rho(\tau' | \tau) = \Phi C C^+ \Phi^+ = \Phi R \Phi^+$$

donde R es la matriz que representa al "operador densidad" en la base $\{\phi_{\mu}\}$, sus elementos son

$$R_{\mu\nu} = C_{\mu} C_{\nu}^*$$

El valor esperado del operador F será en este caso:

$$\begin{aligned} \langle \psi_K | F | \psi_K \rangle &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu}^* \langle \phi_{\mu} | F | \phi_{\nu} \rangle = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu} F_{\mu\nu} = T_R(FR) = T_R(RF) \end{aligned}$$

El elemento diagonal de la matriz densidad por $d\tau$, es la probabilidad de que el primer electrón esté en el volumen $d\tau_1$, simultáneamente el segundo en $d\tau_2 \dots$ y el N en $d\tau_N$. Como las partículas son indistinguibles, la probabilidad de que N electrones ocupen N elementos de volumen seleccionados, $d\tau_1, \dots, d\tau_N$ en cualquier orden es:

$$N! \rho_k(\tau|\tau) d\tau = \Gamma(\tau_1, \dots, \tau_N | \tau_1 \dots \tau_N) d\tau$$

y dado que la traza de $\rho_k(\tau'|\tau)$ es 1 tendremos que

$$T_r [\Gamma(\tau'|\tau)] = N!$$

2. Matrices Densidad Reducidas y Matrices de Transición

La matriz densidad reducida de orden p, variando p desde 1 hasta N, y cuyos elementos diagonales determinan la probabilidad de hallar p electrones en el volumen $d\tau_1 \dots d\tau_p$, viene expresada como

$$\Gamma(\tau'_1, \dots, \tau'_p | \tau_1, \dots, \tau_p) = p! \binom{N}{p} \int \psi(\tau'_1, \dots, \tau'_p, \tau'_{p+1}, \dots, \tau'_N) \psi^*(\tau_1, \dots, \tau_p, \tau_{p+1}, \dots, \tau_N) d\tau_{p+1} \dots d\tau_N$$

Este convenio de normalización es el de Mc Weeny (114) el de

Löwdin es $\binom{N}{p}$ ver (17).

Con ayuda de estas matrices, podemos expresar el valor esperado de un operador F que depende solo de p partículas

$$\langle \psi_k | F | \psi_k \rangle = \frac{1}{p!} \int F(\tau_1' \dots \tau_p' | \tau_1 \dots \tau_p) d\tau_1 \dots d\tau_p$$

Las matrices densidad reducidas se pueden obtener todas a partir de la de orden N por integración, en particular la de orden p a partir de la p+1 será:

$$(N=p) \quad \Gamma(\tau_1', \dots, \tau_p' | \tau_1, \dots, \tau_p) = \int \Gamma(\tau_1', \dots, \tau_p', \tau_{p+1}' | \tau_1, \dots, \tau_p, \tau_{p+1}) d\tau_{p+1}$$

Gracias a estas matrices, la energía para una molécula dentro de las aproximaciones en las que está hecho este trabajo tendrá la expresión:

$$E = \sum_{a>b} \frac{z_a z_b}{R_{ab}} - \frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \Gamma(\tau_1' | \tau_1) d\tau_1 - \sum_a z_a \int \frac{\Gamma(\tau_1 | \tau_1)}{r_{1a}} d\tau_1 + \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\Gamma(\tau_1, \tau_2 | \tau_1, \tau_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

En forma totalmente análoga podemos definir las matrices densidad de transición reducidas.

Cuando las funciones de onda con las que se construyen estas matrices densidad son antisimétricas, las matrices densidad serán antisimétricas en cada conjunto de sus índices; lo que implica que se anularán cuando las coordenadas de espacio y de spin de las partículas coinciden lo que habla de que las funciones antisimétricas tienen en cuenta parte de la correlación, la debida a electrones con el mismo spin. Ver capítulo II.

Cuando el operador hamiltoniano es sin spin es interesante trabajar con matrices densidad sin spin que pueden obtenerse por contracción sobre el spin.

Si llamamos

$$d\tau_1 = dv_1, d\sigma_1$$

$$r(v'_1, \dots, v'_p | v_1, \dots, v_p) = \int r(\tau'_1, \dots, \tau'_p | \tau_1, \dots, \tau_p) d\sigma_1 \dots d\sigma_p$$

Para partículas puede expresarse como

$$r(v'_1 | v_1) = r^\alpha(v'_1 | v_1) + r^\beta(v'_1 | v_1)$$

y para dos partículas

$$\begin{aligned} r(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) &= r^{\alpha\alpha}(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) + r^{\alpha\beta}(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) + \\ &+ r^{\beta\alpha}(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) + r^{\beta\beta}(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) = \\ &= r^P(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) + r^A(v'_1, v'_2 | v_1, v_2) \end{aligned}$$

donde $r^{\alpha\beta}(v'_1, v'_2 | v_1, v_2)$ es el coeficiente de $\alpha(v'_1) \beta(v'_2) \alpha(v_1) \beta(v_2)$ en $r(v'_1, v'_2 | v_1, v_2)$ y $r^P(v'_1, v'_2 | v_1, v_2)$ y $r^A(v'_1, v'_2 | v_1, v_2)$ son las funciones de distribución para spines paralelos y antiparalelos.

3. Matrices Densidad construidas con un Determinante de Slater

Si consideramos una función de onda de la forma

$$\psi = A (\phi_1 \dots \phi_N)$$

y llamando

$$\int \phi_k^*(\tau_1) \phi_l(\tau_1) d\tau_1 = d(k, l)$$

entonces

$$\int \psi^* \psi d\tau = |d(k, l)|$$

que cuando los spinorbitales son ortonormales $d(k,l)$ es la matriz I_N . Este caso fué el que estudiaron Fock y Dirac introduciendo la magnitud:

$$\rho(\tau_i', \tau_j) = \sum_{k=1}^N \phi_k(\tau_i') \phi_k^*(\tau_j)$$

que es invariante cuando se someten los spin orbitales a una transformación unitaria y además es idempotente.

$$\begin{aligned} \left[\rho(\tau_1' | \tau_1) \right]^2 &= \int \rho(\tau_1' | \xi) \rho(\xi | \tau_1) d\xi = \\ &= \sum_k \sum_l \phi_k(\tau_1') \tau_l^*(\tau_1) \int \phi_k(\xi) \phi_l^*(\xi) d\xi = \\ &= \sum_k \phi_k(\tau_1') \phi_k(\tau_1) = \rho(\tau_1' | \tau_1) \end{aligned}$$

y su traza es igual a N

$$T_r(\rho) = N$$

Se reconoce en este $\rho(\tau_1' | \tau_1)$ a la matriz densidad de primer orden construida con esta función de onda siendo las otras matrices densidad en función de esta

$$\Gamma(\tau_1', \dots, \tau_p' | \tau_1, \dots, \tau_p) = \begin{vmatrix} \rho(\tau_1' | \tau_1) & \dots & \rho(\tau_1' | \tau_p) \\ \vdots & & \vdots \\ \rho(\tau_p' | \tau_1) & \dots & \rho(\tau_p' | \tau_p) \end{vmatrix}$$

gracias a esta matriz se encuentran la expresión para la energía Hartree-Fock.

APENDICE III

Métodos de Ortonormalización

En los cálculos mecanocuánticos "ab initio" se utilizan dos métodos fundamentalmente el de Schmidt y el de Löwdin, ambos pasan la matriz de los recubrimientos S formada por los elementos $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ a la matriz unidad.

Método de Schmidt.- Es quizá el más conocido y utilizado aunque tiene una particularidad que en algunos casos puede ser un inconveniente, que no le concede la misma importancia a todos los vectores. La matriz de cambio de base A es en este caso triangular.

Llamando

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{la base antigua}$$

$$x^o = (x_1^o, x_2^o, \dots, x_n^o) \quad \text{la base ortogonal}$$

$$x^o = xA$$

$$t_{x^o} = t_A t_x$$

$$t_{x^o} x^o = t_A t_x x A = t_A S A = I$$

Se puede ver que con este cambio de base se simpli-

fican las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, a partir de la expresión

$$F C = \epsilon S C$$

como

$$\phi = \chi C = \chi^O C^O \quad C = A C^O$$

sustituyendo queda

$$F A C^O = \epsilon S A C^O$$

Multiplicando por la izquierda por t_A

$$t_A F A C^O = \epsilon t_A S A C^O = \epsilon C^O$$

Haciendo

$$F^O = t_A F A$$

queda

$$F^O C^O = \epsilon C^O$$

Método de Löwdin

Para ortonormalizar $F C = \epsilon S C$ Löwdin hace el cambio de base

$$\chi' = \chi S^{-1/2} \quad \{156\}$$

lo que implica

$$C' = S^{1/2} C$$

multiplicando por $S^{-1/2}$ a la izquierda y sustituyendo la an
terior

$$S^{-1/2} F S^{-1/2} C' = \epsilon S^{-1/2} S S^{-1/2} C' = \epsilon C'$$

haciendo

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$$

queda

$$F' C' = \epsilon C' \quad \{157\}$$

APENDICE IV

Degeneración de Spin

1. Métodos para hallar funciones propias de spin

Los métodos para construir funciones propias del operador S^2 (103) y (115) son:

a) Empleo de los operadores S_+ y S_- .- En este método, se parte de la función propia de los operadores S^2 y S_z correspondientes a $M_s = S$ que puede construirse fácilmente, y utilizando los operadores S_+ y S_- se obtienen las demás funciones de S^2 con $M_s \neq S$.

b) Empleo de los proyectores.- A partir de una función, este método nos da su proyección en el subespacio de spin deseado.

c) Ecuación secular.- En este método se parte de la hipótesis de que una función propia general puede construirse como combinación lineal de todas las funciones posibles que puedan formarse con n_α spin-orbitales de spin α y n_β de spin β . El número de estas funciones es

$$\frac{(n_\alpha + n_\beta)!}{n_\alpha! n_\beta!} = \binom{N}{n_\beta} = \binom{N}{n_\alpha}$$

entonces al expresar que

$$S^2(\lambda^1 \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots + \lambda^n \psi_n) = S(S+1)\psi$$

y hallar el producto escalar de ambos miembros de la igualdad por ψ_1, \dots, ψ_N queda un sistema de $\binom{N}{n_\alpha}$ ecuaciones con igual número de incógnitas y homogéneo; como se sabe para que las soluciones de este sistema sean distintas de la trivial; tendrá que ser igual a cero el determinante de los coeficientes. A partir de ahí se hallan los valores posibles de S sustituyendo en el sistema de ecuaciones, los valores de $\lambda^1, \lambda^2, \dots, \lambda^n$.

d) Construcción genealógica.- En este método se hallan las funciones propias de spin a partir de las funciones propias de spin con un electrón menos. Nos vienen dadas por las expresiones siguientes

$$\begin{aligned} \psi(n+1, S + \frac{1}{2}, M + \frac{1}{2}, k) = & \sqrt{S + M + 1} \psi(n, s, M, h) \phi_{n+1} + \\ & + \sqrt{S - M} \psi(n, s, M+1, h) \bar{\phi}_{n+1} \end{aligned}$$

$$\psi(n+1, S - \frac{1}{2}, M + \frac{1}{2}, h) = \sqrt{S - M} \psi(n, s, M, h) \phi_{n+1} -$$

$$- \sqrt{S + M + 1} \psi(n, s, M+1, h) \phi_{n+1}.$$

donde $\psi(n, s, M, h)$ es una función propia de S^2 y S_z de n partículas siendo h el número genealógico que varía desde 1 hasta f_s^h que es el orden de la degeneración.

La demostración de que estas funciones son funciones propias de S^2 es fácil de ver (103) y (115).

La aplicación a sistemas crecientes de electrones se puede ver con el diagrama de ramificaciones.

donde para más de dos electrones salen varias funciones para un S y un m_s dados.

2. Degeneración de spin

Se conoce como degeneración de spin la existencia de más de una función propia para un S y un M_S dados.

Cuando partimos de una función de onda formada a partir de n_α spin-orbitales de spin α y n_β spin-orbitales de spin β ; el número de funciones de onda diferentes con esos n_α y n_β será, para un M_S dado:

$$\frac{(n_\alpha + n_\beta)!}{n_\alpha! n_\beta!} = \binom{N}{n_\alpha} = \binom{N}{n_\beta}$$

y el valor de M_S será

$$M_S = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$$

S deberá estar comprendido en el intervalo.

$$\frac{n_\alpha + n_\beta}{2} > S > \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$$

Si suponemos uno de ellos, por ejemplo n_β más pequeño el número de posibles valores de S para ese M_S será $n_\beta + 1$. Evidentemente $\binom{N}{n_\beta} > n_\beta + 1$ lo que implica la existencia de una degeneración.

Vamos a hallar ahora el orden de esa degeneración. Para el caso de multiplicidad más baja $S_0 = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$ el número de funciones de spin de esa multiplicidad será el número total de funciones de spin N (para un M_s dado) menos el número total de funciones de spin con $S > \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$. Este número N_1 es igual al número total de funciones con idéntico número de electrones pero con $M_s = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} + 1$

$$N_1 = \frac{(n_\alpha + n_\beta)!}{(n_\alpha + 1)! (n_\beta - 1)!} = \binom{n}{n_\alpha + 1}$$

$$f_{S_0}^n = \binom{n}{n_\alpha} - \binom{n}{n_\alpha + 1}$$

Siguiendo un procedimiento inductivo para un número cuántico superior S_x queda

$$S_x = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} + x$$

$$f_{S_x}^n = \binom{n}{n_\alpha + x} - \binom{n}{n_\alpha + x + 1}$$

de donde

$$f_S^n = \binom{n}{\frac{n}{2} + S} - \binom{n}{\frac{n}{2} + S + 1}$$

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. Fraga and G. Malli: "Many-Electron Systems: Properties and Interactions", Saunders, Philadelphia, 1968.
- (2) A. Messiah: "Mecanique Quantique", Dunod, París, 1959
- (3) H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball: "Quantum Chemistry", John Wiley, New York, 1946.
- (4) F. L. Pilar: "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1968.
- (5) L. Elsgoltz: "Ecuaciones Diferenciales y cálculo variacional", Mir, Moscu, 1969.
- (6) R. Courant and D. Hilbert: "Methods of Mathematical Physics", Interscience, New York, 1953.
- (7) N. Moisseev et V. Tikhonivov: "Mathematics applied to Physics", editor E. Roubine, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- (8) H. Shull and P. O. Lowdin: Phys. Rev., 110, 1466 (1958)
- (9) C. Eckart: Phys. Rev., 36, 878 (1930).
- (10) M. Castiñeira Ionescu: "Estudio comparativo de métodos de aproximación de funciones de onda en el formalismo

Hartree-Fock", Tesina, Universidad de Madrid, 1967.

- (11) J. K. L. MacDonald: Phys. Rev., 43, 830 (1933)
- (12) D. R. Hartree: Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89 (1928)
- (13) J. C. Slater: Phys. Rev., 35, 210 (1930)
- (14) V. Fock: Z. Physik, 61, 126 (1930)
- (15) C. C. J. Roothaan: Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- (16) T. A. Koopmans: Physica, 1, 104 (1933)
- (17) P. O. Löwdin: Phys. Rev., 97, 1490 (1955)
- (18) L. Brillouin: "Les champs self-consistents de Hartree et de Fock", Act. Sci. et Ind. n° 159, Hermann, Paris, 1934
- (19) P. O. Löwdin: Advan. Chem. Phys., 14, 283 (1969)
- (20) C. C. J. Roothaan: Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960)
- (21) R. K. Nesbet: Proc. Roy. Soc. A230, 312 (1955)
- (22) F. W. Birss and S. Fraga: J. Chem. Phys., 38, 2552 (1963)
- (23) S. Fraga and F. W. Birss: J. Chem. Phys., 40, 3207 (1964)

- (24) S. Huzinaga: J. Chem. Phys., 51, 3971 (1969)
- (25) C. A. Coulson: Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 204 (1938)
- (26) G. G. Hall: Proc. Roy. Soc., A202, 336 (1950); A205, 541 (1951); A213, 113 (1952)
- (27) R. McWeeny: Proc. Roy. Soc., A235, 496 (1956); A237, 355 (1956)
- (28) R. Lefebvre: "Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistantes" Theses, Université de Paris, 1959
- (29) L. Doreste: "Estudio de sistemas con tres y cuatro electrones en unas aproximaciones de capas abiertas" Tesis, Universidad de Madrid, 1971
- (30) R. Lefebvre y C. M. Moser: J. Chim. Phys., 53, 393 (1956)
- (31) S. Fraga and F. W. Birss: J. Chem. Phys., 40, 3203 (1964)
- (32) R. Lefebvre: J. Chim. Phys., 54, 168 (1957)
- (33) D. J. Thouless: Nuclear Phys., 21, 225 (1960)

- (34) W. H. Adams: Phys. Rev., 127, 1650 (1962)
- (35) C. A. Coulson: "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State", editor P. O. Lowdin, Academic Press, New York, 1966
- (36) Y. G. Smeyers: An. Fís., 65, 249 (1969)
- (37) P. O. Lowdin: Advan. Chem. Phys., 2, 207 (1959)
- (38) A. Froman: Technical Notes from the Uppsala Quantum Chemistry Group, 1958
- (39) E. A. Hylleraas: Z. Physik, 48, 469 (1928)
- (40) E. A. Hylleraas: Z. Physik, 54, 347 (1929)
- (41) E. A. Hylleraas: Advan. Chem. Phys., 2, 323 (1959)
- (42) O. Sinanoğlu: Advan. Chem. Phys., 6, 315 (1963)
- (43) O. Sinanoğlu: Advan. Chem. Phys., 14, 237 (1969)
- (44) O. Sinanoğlu and K. A. Brueckner: "Three Approaches to electron correlation in atoms", Yale University Press, New Haven, 1970
- (45) L. C. Allen, E. Clementi and H. M. Gladney: Rev. Mod. Phys., 35, 465 (1963)

- (46) K. A. Brueckner: Phys. Rev., 97, 1353 (1955)
- (47) J. Goldstone: Proc. Roy. Soc., A239, 267 (1957)
- (48) P. O. Lowdin: Phys. Rev., 97, 1509 (1955)
- (49) S. Chandrasekhar, D. Elbert and G. Herzberg: Phys. Rev.,
91, 1172 (1953)
- (50) T. Kinoshita: Phys. Rev., 105, 1490 (1957)
- (51) P. Pluvinaige: J. Phys. Radium, 18, 474 (1957)
- (52) H. M. James and A. S. Coolidge: J. Chem. Phys., 1, 825
(1933)
- (53) T. L. Gilbert: Rev. Mod. Phys., 35, 491 (1963)
- (54) S. F. Boys and N. C. Handy: Proc. Roy. Soc., A309, 209
(1969)
- (55) S. F. Boys and N. C. Handy: Proc. Roy. Soc., A310, 43
(1969)
- (56) S. F. Boys and N. C. Handy: Proc. Roy. Soc., A310, 63
(1969)
- (57) S. F. Boys and N. C. Handy: Proc. Roy. Soc., A311, 309
(1969)

- (58) N. C. Handy: Mol. Phys., 21, 817 (1971)
- (59) J. E. Lennard-Jones: Proc. Roy. Soc., A198, 14 (1949)
- (60) G. G. Hall and J. E. Lennard-Jones: Proc. Roy. Soc.,
A202, 155 (1950)
- (61) J. E. Lennard-Jones and J. A. Pople: Proc. Roy. Soc.,
A210, 90 (1951)
- (62) A. C. Hirley, J. E. Lennard-Jones and J. A. Pople:
Proc. Roy. Soc., A220, 446 (1953)
- (63) C. Edmiston y K. Ruedenberg: Rev. Mod. Phys., 35, 457
(1963)
- (64) J. M. Parks and R. G. Parr: J. Chem. Phys., 28, 335
(1958)
- (65) R. McWeeny: J. Chem. Phys., 42, 3343 (1965)
- (66) R. McWeeny: Proc. Roy. Soc., A253, 242 (1959)
- (67) H. Brion and R. Daudel: Compt. Rend. 237, 567 (1953)
- (68) R. Daudel: en prensa
- (69) E. V. Ludeña and V. Amzel: J. Chem. Phys., 52, 5923
(1970)

- (70) E. V. Ludeña: Int. J. Quant. Chem., 5, 395 (1971)
- (71) Ver cita (9)
- (72) P. O. Lowdin: Rev. Mod. Phys., 35, 496 (1963)
- (73) P. O. Lowdin: en el libro citado en (35)
- (74) R. F. Prat: Phys. Rev., A6, 1735 (1972)
- (75) Y. G. Smeyers: Folia Chimica Theoretica Latina, 1, 50 (1973)
- (76) J. C. Slater: Phys. Rev., 36, 57 (1930)
- (77) J. C. Slater: Phys. Rev., 35, 509 (1930)
- (78) J. C. Slater: Phys. Rev., 82, 538 (1951)
- (79) A. T. Amos and G. G. Hall: Proc. Roy. Soc., A263, 483 (1961)
- (80) J. A. Pople and R. K. Nesbet: J. Chem. Phys., 22, 571 (1954)
- (81) G. W. Pratt Jr.: Phys. Rev., 102, 1303 (1956)
- (82) A. W. Salotto and L. Burnelle: J. Chem. Phys., 52, 2936 (1970)

- (83) F. Sasaki and K. Ohno: J. Math. Phys., 4, 1140 (1963)
- (84) J. K. Percus and A. Rotenberg: J. Math. Phys., 3, 928 (1962)
- (85) J. E. Harriman: J. Chem. Phys., 40, 2827 (1964)
- (86) A. Hardisson and J. E. Harriman: J. Chem. Phys., 46, 3639 (1967)
- (87) R. Lefebvre and Y. G. Smeyers: Int. J. Quant. Chem., 1, 403 (1967)
- (88) C. Bunge: Phys. Rev. 154, 70 (1967)
- (89) F. R. Burden: Int. J. Quant. Chem., 6, 647 (1972)
- (90) Y. G. Smeyers and L. Doreste: Int. J. Quant. Chem., en prensa
- (91) R. Lefebvre et R. Prat: Chem. Phys. Letters, 1, 388 (1967); Int. J. Quant. Chem., 3, 93 (1969)
- (92) J. C. Slater: "Quantum Theory of Molecules and Solids", I, McGraw-Hill, New York, 1963
- (93) W. A. Goddard: Phys. Rev., 157, 73 (1967)

- (94) W. A. Goddard: Phys. Rev., 157, 81 (1967)
- (95) W. A. Goddard: Phys. Rev., 157, 93 (1967)
- (96) S. Hameed, S. S. Hui and J. I. Musher: J. Chem. Phys., 51, 502 (1969)
- (97) S. Lunell: Phys. Rev., 173, 85 (1968)
- (98) L. G. Heikes and G. A. Gallup: J. Chem. Phys., 52, 888 (1970)
- (99) R. G. Ladner and W. A. Goddard: J. Chem. Phys., 51, 1073 (1969)
- (100) U. Kaldor and F. E. Harris: Phys. Rev., 183, 1 (1969)
- (101) J. I. Musher: "Electron Correlation in Atoms" en prensa
- (102) Y. G. Smeyers: An. Fís., 67, 17 (1971)
- (103) R. Pauncz: "Alternant Molecular Orbital Method", Saunders, Philadelphia, 1967
- (104) R. C. Morrison and G. A. Gallup: J. Chem. Phys., 50, 1214 (1969)
- (105) M. J. Box, D. Davies and W. H. Swann: "Non-linear optimization Techniques", Imperial Chemical Industries

lim., Edinburgh, 1969

- (106) I. G. Csizmadia: J. Chem. Phys., 44, 1849 (1966)
- (107) R. Velasco: Can. J. Phys., 35, 1204 (1957)
- (108) J. C. Browne and F. A. Matsen: Phys. Rev., A135, 1227
(1964)
- (109) S. Fraga and B. J. Ransil: J. Chem. Phys., 36, 1127
(1962)
- (110) S. Bratoz et G. Bessis: J. Chim. Phys., 56, 1042 (1959)
- (111) A. M. Karo and A. R. Olson: J. Chem. Phys., 30, 1232
(1959)
- (112) P. Politzer and R. E. Brown: J. Chem. Phys., 45, 451
(1966)
- (113) R. Godement: "Algebra", Tecnos, Madrid, 1971
- (114) R. McWeeny: Proc. Roy. Soc., A232, 114 (1955)
- (115) Y. G. Smeyers: Apuntes no publicados

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I</u>	
<u>INTRODUCCION AL CAMPO AUTOCONSISTENTE</u>	5
A) ECUACION DE SCHROEDINGER PARA SISTEMAS MOLECULARES	5
1. Planteamiento del Operador Hamiltoniano.	5
2. Separación de los Movimientos	7
3. Aproximación Born-Oppenheimer	9
B) INTRODUCCION AL CALCULO VARIACIONAL	12
1. Definiciones	12
2. Problemas variacionales con extremo con- dicionado	16
3. Problemas isoperimétricos	17
4. Métodos directos en los problemas varia- cionales	19
a. Método de las diferencias finitas de Euler	19
b. Método de Ritz	20

	<u>Pág.</u>
c. Método de Kantorovich	21
5. Cálculo variacional en Mecánica Cuántica	22
a. Teorema fundamental	22
b. Lema variacional	23
c. Teorema de Mac Donald	25
C) EL CAMPO AUTOCONSISTENTE	30
1. Modelo de Hartree	30
2. Propiedades del operador de Hartree	32
3. Modelo de Hartree-Fock	34
4. Propiedades del operador de Hartree-Fock	36
5. Modelo de Hartree-Fock para capa cerra- da	37
a. Las ecuaciones de Hartree-Fock para sistemas con capas cerradas	37
b. El cálculo variacional y las ecuacio_ nes de Hartree-Fock	39
c. Las matrices densidad en el modelo Hartree-Fock	44
6. Teorema de Brillouin	46
7. Modelo de Hartree-Fock para capa abierta	48
D) METODOS APROXIMADOS PARA EL CAPO AUTOCON- SISTENTE	52

	<u>Pág.</u>
1. Método de Expansión para capa cerrada ...	52
a. Antecedentes	52
b. Descripción	53
c. Formas de resolver el método de expansión	56
2. Teorema de Brillouin en el método de expansión	59
3. Método de expansión basado en el Teorema de Brillouin	61
4. Método de expansión para capa abierta ...	64
E) CONDICIONES DE SUFICIENCIA PARA EL METODO HARTREE-FOCK	65

CAPITULO II

A) ENERGÍA DE CORRELACION	68
1. Introduucción	68
2. Tipos de Correlación	69
3. Hueco de Coulomb y hueco de Fermi	72
4. Error de Correlación en los modelos de Hartree y Hartree-Fock	73
5. Definición de Energía de Correlación	74
6. Métodos que introducen Correlación Electrónica	78

	<u>Pág.</u>
B) INTERACCION DE CONFIGURACIONES	81
1. Teorema básico del método de Interaccion de configuraciones	81
2. Método de Cálculo	83
3. Bases privilegiadas	86
a. Funciones Hartree-Fock	86
b. Spin-orbitales naturales	87
4. Energía de Correlación y el método de in- teracción de configuraciones	91
C) FUNCIONES DE ONDA CORRELADAS	92
1. Método de funciones de onda correladas ...	92
2. Método con factor de correlación	96
a. Descripción	96
b. Métodos mixtos con factor de correla- ción	97
c. Generalización a varios electrones	98
D) METODOS RELACIONADOS CON LA TEORIA DE ORBITA LES LOCALIZADOS	101
1. Introducción	101
2. Método de pares de electrones separados ..	101
3. Funciones de Grupo	103

	<u>Pág.</u>
4, Modelo de Loges	105

CAPITULO III

A) DIFERENTES ORBITALES PARA DIFERENTES ELEC- TRONES	110
B) DISCUSION SOBRE EL MODELO HARTREE-FOCK	111
C) UNRESTRICTED HARTREE-FOCK	115
1. UHF con respecto al spin	115
a. Descripción	115
b. Spin-orbitales naturales, orbitales co rrespondientes y orbitales naturales .	122
2. UHF con respecto a la variable de espacio	126
D) EXTENDED HARTREE-FOCK	127
1. Eliminación total de las restricciones de spin	127
a. Introducción	127
b. Método Hartree-Fock Proyectado	130
c. Funciones GI, BRNO, SOGI, SO-SCF	137
d. Funciones de onda con Aniquilador Sim ple	147
e. Función Semiproyectada	148

	<u>Pág.</u>
2. Eliminación total de las restricciones espaciales	151

CAPITULO IV

A) DESCRIPCION DE LOS METODOS DE CALCULO EM- PLEADOS PARA DETERMINAR FUNCIONES DE ONDA .	152
1. Restricted Hartree-Fock Primitivo	152
2. Restricted Hartree-Fock Nuevo	154
3. Unrestricted Hartree-Fock	157
4. Métodos Hartree-Fock semiproyectado y Proyectado	158
B) METODO DE EXPANSION Y TIPO DE BASE UTILI- ZADA	161
1. Introducción	161
2. Tipo de funciones	162
3. Elección de la base	163
4. Optimización de las funciones de base ..	166
C) DESCRIPCION DE LOS METODOS DE CALCULO EM- PLEADOS PARA HALLAR PROPIEDADES MOLECULARES	169
1. Referentes a la Energía	169
2. Referentes a la función de onda	169

	<u>Pág.</u>
a. Cálculo del momento dipolar	169
b. Cálculo de $\phi^* \phi$ y matrices densidad de primer orden sin spin	172

CAPITULO V

RESULTADOS	175
A) LA EXPANSION A UN CENTRO	175
B) LA EXPANSION A DOS CENTROS	179
1. Introduucción	179
2. Hartree-Fock Restringido	180
3. Hartree-Fock Semiprojectado	186
4. Hartree-Fock Projectado	191
C) DISCUSION DEL MODELO HPHF	197
1. Comparación entre las energías calculadas	197
2. Comparación en los resultados de la ener- gía con otros autores	202
3. Peso de la parte quintuplete	204
D) MAGNITUDES CALCULADAS	205
1. Con respecto a la energía	205
2. Con respecto a la función de onda	209

	<u>Pág.</u>
a. Momento Dipolar	209
b. Distribución Electrónica	212
<u>CONCLUSIONES</u>	213
 <u>APENDICES</u>	
APENDICE I	
DETERMINANTE DE SLATER	217
APENDICE II	
MATRIZ DENSIDAD	223
1. Introducción	223
2. Matrices densidad reducidas y matrices de transición	226
3. Matrices densidad construidas con un determinante de Slater	229
APENDICE III	
METODOS DE ORTONORMALIZACION	232
Método de Schmidt	232
Método de Lowdin	233
APENDICE IV	
DEGENERACION DE SPIN	235

	<u>Pág.</u>
1. Métodos para hallar funciones propias de spin	235
2. Degeneración de spin	238
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	240